ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

10. BAND, HEFT 6

MIT 22 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben November 1930

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (B)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Carl Wagner, Über den Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit in festen Salzen. (Eingegangen am 4. 11. 30.)

Walter Schottky und *Carl Wagner,* Theorie der geordneten Mischphasen. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 11. 30.)

Gunnar Hägg, Kristallbau der Verbindung Fe_2B. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 11. 30.)

Hans-Joachim Schumacher und *Edwin O. Wiig,* Die photochemische Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff. (Eingegangen am 1. 11. 30.)

F. London, Über einige Eigenschaften und Anwendungen der Molekularkräfte. (Eingegangen am 10. 11. 30.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparata, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind **nicht** auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig,** möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen,** die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, **müssen den Herren Autoren belastet werden.** Der Verlag trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Kaiser Wilhelm-Straße 7a.

Die Dipolmomente einiger organischer Schwefelverbindungen und verwandter Substanzen.

III. Über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs[1]).

Von

Ernst Bergmann, Leo Engel und Stefan Sándor.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Eingegangen am 20. 9. 30.)

Der „charakteristische Winkel" φ des Substituenten SC_6H_5 wird aus dem Moment des Diphenylsulfids (1·47) und des Chlordiphenylsulfids (1·76) zu 71°, der „Valenzwinkel" des Schwefels zu 142° bestimmt. Der charakteristische Winkel eines Benzolsubstituenten wird durch *p*-Substituenten kaum beeinflusst.

Die Momente von Dibenzyläther (1·38), Dibenzylsulfid (1·38), Thioanisol (1·27) und Diphenylsulfid werden bestimmt, ebenso die von Diphenylselenid (1·38) und von Diphenyltellurid (1·14). Sie zeigen, dass das Moment solcher Moleküle nicht nur durch den Valenzwinkel des Zentralatoms, sondern auch durch dessen Polarisierbarkeit bestimmt wird.

Der Vergleich von Rhodanbenzol (3·59) und *p*-Chlorrhodanbenzol (2·93) zeigt, dass SCN gewinkelt ist ($\varphi = 127°$). Dasselbe ergibt sich für die CN-Gruppe aus dem Moment des Benzonitrils (3·91) und des *p*-Brombenzonitrils (2·64; $\varphi = 154°$), was in Übereinstimmung steht mit der Tatsache, dass *p*-, *p'*-Dicyanbiphenyl ein endliches Moment besitzt. Das Moment des *o*-Chlorbenzonitrils wird zu 4·76 bestimmt. Die Senfölgruppe (Moment des Phenylsenföls 2·76) hingegen dürfte gestreckt gebaut sein.

Bei Gelegenheit der Messung des Moments des Diphenylsulfoxyds (4·08), des Dibenzylsulfoxyds (3·88) und des Nitrobenzols, das zu 4·08 bestimmt wird, wird darauf hingewiesen, dass das angebliche Vorliegen „semipolarer Doppelbindungen" in diesen Verbindungen nicht bewiesen erscheint. Auch die Parachormethode kann diesen Begriff nicht ausreichend begründen. Es wird für die bekannten Isomerien, die zu seiner Schaffung geführt haben, eine andere (sterische) Erklärung zur Diskussion gestellt.

Das Moment des *p*-Fluornitrobenzols wird zu 2·63, das des Benzylchlorids zu 1·85 bestimmt. Beide Momente lassen sich aus dem Modell der Verbindungen mit hinreichender Genauigkeit theoretisch berechnen.

---

[1]) I. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) 8, 111. 1930. II. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) **10**, 106. 1930.

I.

Nur wenige Schwefelverbindungen sind bisher auf ihr Dipolmoment untersucht worden[1]), obwohl gerade die Momente organischer Schwefelkörper, wie wir zeigen werden, in vieler Beziehung theoretisches Interesse besitzen. Unter den von anderen Autoren erhaltenen Resultaten ist besonders bemerkenswert, dass Schwefelwasserstoff ein Moment (etwa $1 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.) besitzt; denn es folgt daraus, dass das Molekül gewinkelt ist[2]). Der daraus zu ziehende Schluss, dass auch organische Sulfide R–S–R gewinkelte Systeme darstellen, lässt sich am einfachsten und sichersten an Benzolderivaten prüfen: Wir haben vor einiger Zeit[3]) nachgewiesen, dass man den charakteristischen Winkel φ eines Substituenten X aus dem Dipolmoment ξ von C_6H_5X und dem Moment μ von Y–⬡–X berechnen kann, wenn Y (Moment η) nicht gewinkelt ist. Es ist

$$\varphi = \operatorname{arc\,cos} \frac{\xi^2 + \eta^2 - \mu^2}{2\xi\eta} \quad (0 \leqq \varphi \leqq 180^\circ).$$

Wir haben die Dipolmomente von Diphenylsulfid (I) und p-Chlordiphenylsulfid (II)

I. C_6H_5–S–C_6H_5 II. Cl–⬡–S–C_6H_5

bestimmt; sie betragen 1·47 und $1{\cdot}76 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. Daraus ergibt sich (mit dem Moment 1·56 des Chlors) der charakteristische Winkel der Phenylthiogruppe C_6H_5S zu $\varphi = 71^\circ$.

Das Beispiel ist insofern besonders günstig gewählt, als es zugleich den Valenzwinkel ω_S des Schwefels, d. h. den Winkel zwischen seinen beiden Valenzen, berechnen lässt, eine Grösse, die für den Schwefelwasserstoff auch ultrarot-spektroskopisch bestimmbar wäre, aber unseres Wissens bisher noch in keinem Fall bestimmt wurde[4]).

---

[1]) Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Schwefeldioxyd, Kohlenoxysulfid, p, p'-Dimethoxythiobenzophenon. Vgl. P. Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929), und H. L. Donle und G. Volkert, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 60. 1930. [2]) Vgl. D. Vorländer, Z. angew. Ch. **35**, 249. 1922, sowie Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten (Leipzig 1924). Aus den interessanten Versuchen von J. v. Braun über die Bildungsleichtigkeit von schwefelhaltigen Ringsystemen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 545, 3220. 1910. **58**, 2165. 1925) folgt qualitativ, dass der Winkel, mit dem ein Schwefelatom in einen Ring eingeht, gewöhnlich grösser als der Tetraederwinkel ist. [3]) Z. physikal. Ch. (B) 8, 111, und zwar 117. [4]) Über den Sauerstoffwinkel vgl. F. Hund, Z. Physik **31**, 81. 1925. **32**, 1. 1925. A. Eucken, Jb. Rad. **16**, 361. 1920. Z. Elektrochem. **26**, 377. 1920. J. Piccard, Helv. chim. Acta 7,

Zu dieser Berechnung muss zunächst gezeigt werden, dass der charakteristische Winkel φ nicht oder nicht wesentlich von der Natur des p-Substituenten beeinflusst wird. Messungen von WILLIAMS[1]) ermöglichen diesen Nachweis, wie die folgende kleine Tabelle ohne weiteres erkennen lässt.

Tabelle 1.

Substanz	$\xi \cdot 10^{18}$	$\eta \cdot 10^{18}$	$\mu \cdot 10^{18}$	$\cos \varphi$	φ
p-Chlorphenol . . .	1·7	1·56[2])	2·68	— 0·3505	110° 30′[4])
p-Bromphenol . . .	1·7	1·49[2])	2·86	— 0·606	127° 15′
p-Nitrophenol . . .	1·7	4·08[3])	5·05	— 0·434	115° 45′

Aus Symmetriegründen liegt das Moment des Diphenylsulfids auf der Winkelsymmetralen des Winkels, der durch die beiden S-Valenzen gebildet wird. Aus den eben gemachten Ausführungen ergibt sich, dass der Winkel φ nicht nur für p-Chlordiphenylsulfid gilt, aus dessen Moment er berechnet wurde, sondern auch für das unsubstituierte Diphenylsulfid seine Geltung bewahrt. Der gesuchte Winkel ω_S ist dann

$$360 - 2\,(180 - 71)$$
$$\omega_S = 142^{\circ}.$$

II.

Es ist nicht ohne Interesse, die Momente einiger Äther und Thioäther miteinander zu vergleichen, was in der folgenden Tabelle 2 geschehen mag.

800. 1924. R. SÄNGER und O. STEIGER, Helv. phys. Acta **1**, 369. 1928. K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 128 1929. Vgl. aber R. MECKE, Physikal. Z. **30**, 907. 1929. Der fragliche Winkel liesse sich prinzipiell natürlich auch aus dem (bisher nicht gemessenen) Moment des p-Bromdiphenyläthers $Br—C_6H_4—O—C_6H_5$ errechnen.

[1]) WILLIAMS, J. Am. chem. Soc. **52**, 1356. 1930. [2]) Vgl. unsere II. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) **10**, 106. 1930. [3]) Wir haben — siehe weiter unten — das Moment der NO_2-Gruppe, d. h. das des Nitrobenzols, zu $4{\cdot}08 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. bestimmt. [4]) In unserer I. Mitteilung (Z. physikal. Ch. (B) **8**, 111 und zwar 120. 1930) haben wir auf Grund älterer Werte, die ebenfalls von WILLIAMS stammten, einen kleineren Wert für φ ermittelt.

Auf den ersten Blick dürfte es überraschend sein, dass Schwefelwasserstoff ein so viel kleineres Moment besitzt als Wasser, dass diese Differenz aber bei den anderen drei Paaren nicht in Erscheinung

Tabelle 2.

Substanz	$\mu_0 \cdot 10^{18}$
Wasser $H-O-H$	1·85[1]
Anisol $C_6H_5-O-CH_3$	1·23[2]
Diphenyläther $C_6H_5-O-C_6H_5$	1·02[3]; 1·12[4]
Dibenzyläther $C_6H_5.CH_2-O-CH_2.C_6H_5$	1·38[5]

Substanz	$\mu_S \cdot 10^{18}$	$\Delta\mu_0 - \mu_S$
Schwefelwasserstoff $H-S-H$	1·10[6]; 0·931[7]	0·75; 0·92
Thioanisol $C_6H_5-S-CH_3$	1·27[5]	— 0·04
Diphenylsulfid $C_6H_5-S-C_6H_5$	1·47[5]	— 0·45; — 0·35
Dibenzylsulfid $C_6H_5.CH_2-S-CH_2.C_6H_5$	1·38[5]	± 0

tritt und sich beim Diphenyläther-Diphenylsulfid sogar umzukehren scheint. Dieser Effekt ist aber leicht zu erklären, wenn man bedenkt, dass sich beim Übergang vom Sauerstoff zum Schwefel nicht nur der Winkel vergrössert — wodurch das Moment stets verkleinert werden müsste —, sondern auch die Polarisierbarkeit[8]), wodurch das Moment wieder vergrössert werden kann. Dass diese letztere Wirkung gerade beim Diphenylsulfid so stark zum Ausdruck kommt, leuchtet wohl ohne weiteres ein; kennt man doch die Wirkung des Phenyls z. B. vom Moment des Benzophenons $C_6H_5 . CO . C_6H_5$ her, das erheblich grösser ist als etwa das des Acetons[9]).

Diese Betrachtungsweise kann auch eine Erklärung dafür geben, warum in der Reihe Diphenylsulfid—Diphenylselenid—Diphenyltellurid

---

[1]) R. SÄNGER und O. STEIGER, Helv. phys. Acta 1, 369. 1928. [2]) H. L. DONLE und G. VOLKERT, Z. physikal. Ch. (B) 8, 60. 1930. [3]) J. ESTERMANN, Z. physikal. Ch. (B) 1, 134. 1928. [4]) BRETSCHER, Helv. phys. Acta 2, 257. 1929. [5]) Eigene Messung, siehe den experimentellen Teil. [6]) H. v. BRAUNMÜHL, Physikal. Z. 28, 141. 1927. [7]) C. T. ZAHN und J. B. MILES, Physic. Rev. 32, 497. 1928. [8]) Vgl. M. BORN und W. HEISENBERG, Z. Physik 23, 388, und zwar 401. 1924 sowie H. MEERWEIN, T. BERSIN und W. BURNELEIT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 999. 1929. [9]) Vgl. insbesondere O. HASSEL und E. NAESHAGEN, Z. physikal. Ch. (B) 6, 441. 1929. Dasselbe ergibt sich aus dem Vergleich der Momente von Dimethylamin (1·05), Diäthylamin (0·94) und Diphenylamin (1·3). K. HÖJENDAHL, Diss., Kopenhagen 1928, und J. ESTERMANN, Z. physikal. Ch. (B) 1, 134. 1928.

das Moment in der Reihe 1·47—1·38—1·14 abnimmt, wie wir festgestellt haben. Es ist offenbar so, dass in der angegebenen Reihenfolge sich die Wirkung der Winkelvergrösserung gegen die der Polarisierbarkeit des Zentralatoms mehr und mehr bemerkbar macht.

III.

Da es uns von allgemeinerem Interesse zu sein scheint festzustellen, welche Substituenten gewinkelte Momente haben, d. h. „irregulär" sind und welche „regulär", haben wir unsere Messungen noch auf einige andere Verbindungen ausgedehnt und dabei folgendes festgestellt:

1. Durch Vergleich der Momente des Rhodanbenzols (3·59) und des *p*-Chlorrhodanbenzols (2·93) ergibt sich, dass erwartungsgemäss die Rhodangruppe gewinkelt ist. Anderenfalls müsste nämlich das Moment des *p*-Chlorrhodanbenzols gleich der Differenz aus dem Moment des Rhodanbenzols und des Chlors, also 2·03 (oder 5·15) sein. In der oben angedeuteten Weise errechnet sich der charakteristische Winkel der Rhodangruppe zu $\varphi = 127°$.

2. Von BRETSCHER[1]) ist festgestellt worden, dass *p*, *p'*-Dicyanbiphenyl ein endliches Moment besitzt; daraus wurde geschlossen, dass der Vektor der Nitrilgruppe nicht mit der Richtung der Verbindungslinie zwischen dem Nitril- und dem zugehörigen Kern-Kohlenstoffatom zusammenfällt. Zu demselben Ergebnis führt der Vergleich des Benzonitrils, dessen Moment wir zu $3{\cdot}91 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. bestimmten[2]), mit dem *p*-Brombenzonitril ($\mu = 2{\cdot}64 \cdot 10^{-18}$). Wäre das Moment der Nitrilgruppe „regulär", so hätte *p*-Brombenzonitril das Moment $\mu = 3{\cdot}91 - 1{\cdot}49 = 2{\cdot}42$ haben müssen[3]). Der charakteristische Winkel der Nitrilgruppe ergibt sich zu $\varphi = 154°$[4]).

---

[1]) BRETSCHER, Helv. phys. Acta **2**, 257. 1929. [2]) Nach O. WERNER (Z. physikal. Ch. (B) **4**, 371. 1929) $3{\cdot}84 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.; nach EIDE und HASSEL (Tidskr. Kemi Bergvaesen **10**, 93. 1930) 3·9. [3]) Wir haben auch das Moment des *o*-Chlorbenzonitrils bestimmt, und zwar zu 4·76. Es lässt sich theoretisch schwer auswerten, weil sich hier „ortho-Effekt" und Winkelung der Nitrilgruppe überlagern dürften. [4]) Auch aus dem Moment des *p*-Nitrobenzonitrils ergibt sich — und sogar in noch überzeugenderer Weise —, dass der Nitrilrest ein irregulärer Substituent ist (EIDE und HASSEL, Tidskr. Kemi Bergvaesen **10**, 93. 1930) (0·72). HAMMICK, SIDGWICK, NEW und SUTTON, J. chem. Soc. London **1930**, 1876 ($0{\cdot}66 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.). Der sich hier ergebende Winkel $\varphi = 170°$ ist natürlich viel genauer, weil im Fall des *p*-Nitroderivats die Differenz zwischen dem durch gewöhnliche vektorielle Addition berechneten und dem gefundenen Wert grösser ist.

Die bezüglich der Nitrilgruppe gemachte Feststellung ist zweifellos überraschend; hätte man doch gerade diese Gruppe als durchaus regulär betrachtet. Eine Erklärung für die beobachtete Anomalie sehen wir in der Tatsache, dass auch die den Nitrilen entsprechenden Acetylenverbindungen wahrscheinlich nicht gestreckt, sondern fumaroid gebaut sind. Das folgt aus der Beobachtung[1]), dass Acetylendicarbonsäure wohl mit Fumarsäure, nicht aber mit Maleinsäure, Tolan $C_6H_5 . C \equiv C . C_6H_5$ wohl mit dem trans-konfigurierten Stilben, nicht aber mit Isostilben Mischkristalle gibt, unter der plausiblen Annahme, dass nur ähnlich gebaute Substanzen miteinander Mischkristalle geben können[2]). Wir sind mit Dipolmessungen an geeigneten Acetylenderivaten beschäftigt und hoffen, bald über unsere Resultate berichten zu können.

3. Von Dadieu und Kohlrausch[3]) ist aus dem Raman-Spektrum des Allylsenföls der Schluss gezogen worden, dass ihm — und in analoger Weise den übrigen Senfölen — die Struktur

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}N\!\begin{array}{l}\diagup\!\!\!\!\diagup C\\ \quad\;|\\ \diagdown S\end{array} \qquad (A)$$

an Stelle der üblichen Formel

$$CH_2{=}CH . CH_2{-}N{=}C{=}S \qquad (B)$$

zukommt. Hier ist eine eindeutige Entscheidung[4]) mittels Dipolmessungen möglich, denn nach Formel (A) ist die Senfölgruppe sicher „irregulär", während sie nach Formel (B) regulär sein müsste. Weiss man doch aus dem Studium der kristallinflüssigen Erscheinungen[5]), dass Verbindungen mit Zwillingsdoppelbindung, z. B. das Carbodianil $C_6H_5{-}N{=}C{=}N{-}C_6H_5$ gestreckt gebaut sind[6]). Ist Formel (B)

[1]) Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus (Leipzig 1904). [2]) Auch die bekannten genetischen Beziehungen zwischen Acetylendicarbonsäure und Derivaten der Fumarsäure können vielleicht so verständlicher werden. Vgl. aber E. Ott und R. Schröter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 624. 1927 und E. Ott, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2119. 1928. [3]) A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 251, und zwar 268. 1930. [4]) W. Perschke (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3054. 1929) hat aus Parachormessungen am Äthyl-, Isobutyl- und Allylsenföl geschlossen, dass die Senfölgruppe linear gebaut ist. [5]) Die noch durch Dipolmessungen gestützt werden sollen. [6]) D. Vorländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2824. 1929. Dort wird auch auf die Unmöglichkeit hingewiesen, eine Zwillingsdoppelbindung in einen Ring einzubauen. Möglicherweise findet sich in den Senfölen eine Andeutung des kleinen Winkels

richtig, so muss z. B. das Moment *p*-substituenter Senföle $X.C_6H_4.NCS$ sich durch vektorielle Subtraktion der Momente der Substituenten — NCS und X — ergeben, wobei das Moment der Senfölgruppe gleich dem des Phenylsenföls ist.

Wir haben das Moment der letztgenannten Verbindung zu $2{\cdot}76 \cdot 10^{-18}$ bestimmt und auch eine Reihe von substituierten Senfölen untersucht, über die wir in einem anderen Zusammenhang berichten werden. Es kann auf Grund der vorliegenden Resultate als sehr wahrscheinlich gelten, dass die Formel (A) von DADIEU und KOHLRAUSCH unzutreffend ist und die „klassische" Formel (B) den Tatsachen entspricht. Dem Moment der Senfölgruppe kommt diesfalls negatives Vorzeichen zu.

IV.

Vom valenzchemischen Standpunkt verdienen Interesse die Dipolmomente des Diphenylsulfoxyds (III) und des Dibenzylsulfoxyds (IV), die wir zu 4·08 bzw. $3{\cdot}88 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. bestimmt haben. Aus der bekannten Tatsache,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>S{=}O \qquad \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\!\!>S{=}O$$

III. IV.

dass Verbindungen der allgemeinen Formel $\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}\!\!>S{=}O$ in optische Antipoden zerlegbar sind, hat man nämlich den Schluss gezogen, dass die Verbindungen dieses Typs nur scheinbar nicht asymmetrisch gebaut sind. Man hat angenommen, dass die $S{=}O$-Doppelbindung semipolar ist: $\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}\!\!>\overset{+}{S}{-}\overset{-}{O}$ und so eine „Asymmetrie" des zentralen Schwefelatoms erreicht, die als Grund der Spaltbarkeit angesehen

wieder, der ja auch im Ammoniak und seinen organischen Derivaten auftritt (vgl. E. BERGMANN und L. ENGEL, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 118. 1930); wie gering aber sein Einfluss ist, ersieht man wohl am besten daraus, dass sich das Moment des *p*-Chloranilins (2·93) ziemlich genau additiv — also wie bei „regulären" Substituenten — aus dem des Chlors und dem der Aminogruppe zusammensetzt; es ist von EIDE und HASSEL (Tidskr. Kemi Bergvaesen **10**, 93. 1930) gemessen worden. In diesem Zusammenhang verdient auch die Tatsache besonderes Interesse, dass die Isonitrilgruppe —NC gleichfalls als regulärer Substituent anzusehen ist, wie aus den von HAMMICK, SIDGWICK, NEW und SUTTON (J. chem. Soc. London **1930**, 1876) gemessenen Momenten des *p*-Methyl- und *p*-Chlorphenylisonitrils sich ergibt. Vgl. für das Moment des Phenylisonitrils selbst EIDE und HASSEL, loc. cit.

wird. Dabei wird stillschweigend vorausgesetzt, dass die drei an den Schwefel gebundenen Liganden mit ihm in einer Ebene liegen. Wir möchten vermuten, dass diesfalls die zur Racemisierung aufzuwendende Arbeit zu gering wäre, um überhaupt die Isolierung optischer Antipoden zu ermöglichen, und glauben, dass die tatsächlich beobachtete Spaltbarkeit solcher Verbindungen zu der Annahme zwingt, dass der Sauerstoff nicht in der Ebene sich befindet, in der der Schwefel mit seinen Liganden (*a* und *b*) sich befindet. Dann aber erübrigt sich die Annahme einer „semipolaren Doppelbindung", weil ein Molekül der angegebenen Gestalt keine Symmetrieebene mehr besitzt.

Ausser durch die erwähnten Isomerien wurde der Begriff der „semipolaren Doppelbindung" gestützt durch die Ergebnisse der Parachorforschungen. In Verbindungen des angegebenen Typus wurde mittels Parachormessungen eine Doppelbindung weniger gefunden, als die „klassische" Formel angibt. Wir glauben, dass der Parachor zu wenig theoretisch begründet ist, um als physikalisches Kriterium in Konstitutionsfragen herangezogen zu werden und möchten vor allem darauf verweisen, dass er im Fall der aliphatischen Diazoverbindungen und der Azide zu Schlüssen führt, die der chemischen Erfahrung widersprechen[1]).

Es erklärt übrigens die von uns gegebene Interpretation der Sulfoxyde die Tatsache, dass cyclische Disulfoxyde wie

$$O{=}S\langle{CH_2{-}CH_2 \atop CH_2{-}CH_2}\rangle S{=}O$$

in cis-trans-isomeren Formen auftreten[2]), ohne weiteres: In dem einen Isomeren liegen die beiden Sauerstoffatome auf derselben Seite aus der mittleren Ebene des Sechsrings heraus, in dem anderen auf verschiedenen Seiten. Auch in allen anderen ähnlichen Fällen führen analoge sterische Annahmen zu einer ausreichenden Erklärung der Tatsachen[3]).

Wir haben durch die Dipolmessungen am Diphenyl- (III) und Dibenzylsulfoxyd (IV) zur Klärung der Sachlage beitragen wollen, da ja semipolare Gruppierungen permanente Dipole darstellen und somit einen Beitrag zum Moment des Moleküls liefern sollten, der gleich

[1]) Auf diesen Punkt soll an anderer Stelle noch ausführlich eingegangen werden.
[2]) E. V. Bell und G. M. Bennett, J. chem. Soc. London **1927**, 1798. **1928**, 86, 3189. **1929**, 15. [3]) An sich ist auch nicht unmöglich, dass der Parachor, in dessen Definitionsgleichung ja das Molekularvolumen eingeht, durch solche räumliche Besonderheiten in der gefundenen Richtung beeinflusst wird. Bisher ist allerdings eine Abhängigkeit des Parachorwerts von sterischen Verhältnissen des Moleküls noch niemals festgestellt worden. Vgl. S. Sugden und H. Whittaker, J. chem. Soc. London **127**, 1868. 1925.

dem Produkt aus 4·77 (Ladung!) und dem Abstand $S—O$, also 5 bis $6 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh. ist[1]). Allerdings besagt der erheblich kleinere gefundene Wert insofern nicht allzu viel, als der permanente Dipol durch Induktionswirkung sich selbst verkleinern dürfte. Ein positives Argument zugunsten der Annahme „semipolarer Doppelbindungen" hätte sich aus einem besonders grossen Wert ergeben; ein Moment von der Grössenordnung der an den Sulfoxyden gemessenen Momente besitzt jedoch auch das Benzonitril; und doch besitzt die Nitrilgruppe in keiner Auffassung ein „semipolares" Bindungssystem. Wir sind mit weiteren Versuchen über die angeschnittene Frage beschäftigt. Dasselbe wie für die Sulfoxyde gilt — in noch gesteigertem Masse — für das Nitrobenzol, in dem bekanntlich[2]) auch auf Grund von Parachormessungen die eine $N—O$-Doppelbindung als semipolar angesehen wird. Auch hier wäre (mit einem Stickstoffradius von 0·71[3]) ein Moment von der Grössenordnung 6 zu erwarten, während sich aus unseren Messungen der Wert $4·08 \cdot 10^{-18}$ elektrostat. Einh.[4]) ergibt. Im Fall der Nitrogruppe liegt die Sache für die Annahme einer semipolaren Doppelbindung noch insofern ungünstiger, als diesfalls die Nitrogruppe unsymmetrisch gebaut wäre und sich kaum in dem Masse als „regulärer" Substituent verhalten könnte[5]), wie es in Wirklichkeit der Fall ist[6]). Wir messen gerade diesem Argument besonderen Wert bei[7]).

---

[1]) Der Abstand ist als Doppeltes des Sauerstoffradius geschätzt und für letzteren 0·6 Å angenommen. Vgl. K. H. MEYER und H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig 1930, S. 17. [2]) SUGDEN, The Parachor and Valency. London 1930, S. 118. [3]) K. H. MEYER und H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig 1930, S. 17. [4]) Ältere Werte: 3·84 (L. LANGE, Z. Physik **33**, 169. 1925); 3·90 (J. W. WILLIAMS, Physikal. Z. **29**, 174. 1928); 3·98 [O. HASSEL und A. H. UHL, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 187. 1930]. [5]) Unser Wert ergibt sich auch aus der Messung des p-Fluornitrobenzols ($\mu = 2·63$), da der Fluorwert (vgl. unsere II. Mitteilung, Z. physikal. Ch. [B] **10**, 106. 1930) gleich 1·45 ist. [6]) Ebenso müsste bereits Nitrobenzol oder ein geeignet substituiertes Derivat davon in optische Antipoden zerlegbar sein, was nach Versuchen von J. MEISENHEIMER und M. HÖRING (Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1425. 1927) nicht der Fall ist. [7]) Die optische Aktivität des aci-Na-Salzes vom sekundären Nitrobutan, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \!> CH . NO_2$ (R. KUHN und H. ALBRECHT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1297. 1927) wäre demnach auch nicht durch die von KUHN und ALBRECHT bevorzugte Formel $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!> \overset{-}{C}—\overset{+}{N} \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow ONa \end{matrix}$ mit semipolarer Doppelbindung, sondern durch die cyclische

V.

Zum Schluss geben wir unsere Messungen am Benzylchlorid wieder — sie führten zu dem Wert 1·85[1]) —, einer Verbindung, die besonders gut erkennen lässt, wie tief die Dipolmessungen in den räumlichen Bau organischer Moleküle einzudringen gestatten. Zur Berechnung des Dipolmoments von Benzylchlorid setzen wir zunächst zwei Wasserstoffatome (und zwar aliphatische, deren jedes das Moment +0·4 besitzt[2]) unter dem Tetraederwinkel zusammen und erhalten eine Resultante von der Grösse **0·462**, die wir nunmehr mit dem Vektor des Chlors (−1·56) kombinieren, und zwar unter einem Winkel von 135°. Diesen Winkel erhält man durch eine einfache geometrische Betrachtung auf Grund der Tatsache, dass die vier Ecken eines Tetraeders durch Zufügung vier weiterer Punkte zu den Ecken eines Würfels ergänzt werden. Die neuerliche Zusammensetzung ergibt eine Resultante von

$$\sqrt{0{\cdot}462^2 + 1{\cdot}56^2 + \frac{0{\cdot}462 \cdot 1{\cdot}56}{\sqrt{2}}} = 1{\cdot}78.$$

Da Phenyl das Moment 0 hat[3]), ist 1·78 das berechnete Moment des Benzylchlorids, was als eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Moment (1·85) bezeichnet werden darf. Dass Allylchlorid mit 1·9[4]) nahezu dasselbe Moment hat wie Benzylchlorid, ergibt sich bei Betrachtung der Formeln

$$C_6H_5-\underset{H}{\overset{H}{C}}-Cl \quad \text{und} \quad CH_2{=}CH-\underset{H}{\overset{H}{C}}-Cl$$

aus der bekannten Äquivalenz der Vinyl- und der Phenylgruppe[5]).

Formel $\begin{matrix}CH_3 \\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C-N-ONa$ (mit O-Brücke zwischen C und N) zu deuten, die die genannten Autoren gleichfalls diskutieren, aber ablehnen. Vgl. G. E. K. Branch und J. Jaxon-Deelman, J. Am. chem. Soc. **49**, 1765. 1927.

[1]) Vor ganz kurzer Zeit fanden A. Weissberger und R. Sängewald (Z. physikal. Ch. [B] **9**, 133. 1930) für Benzylchlorid das Moment 1·87. [2]) E. Bergmann und Leo Engel, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 111, und zwar 113. 1930. [3]) E. Bergmann und Leo Engel, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 111, und zwar 127. 1930. [4]) K. Höjendahl, Physikal. Z. **30**, 391. 1929. [5]) E. Bergmann und Leo Engel, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 111, und zwar 113, 124. 1930.

Beschreibung der Versuche.

I. Präparate.

Von den untersuchten Substanzen waren die folgenden Kahlbaumpräparate, die durch oftmalige Destillation bzw. Kristallisation sorgfältig gereinigt wurden: Dibenzyläther ($Kp._{16}$ 188°), Dibenzylsulfid (*F* 49°), Benzonitril ($Kp._{14}$ 71°), Nitrobenzol ($Kp._{14}$ 89°), Phenylsenföl $Kp._{15}$ 103°) und Benzylchlorid ($Kp._{20}$ 73°).

Diphenylsulfid wurde nach der Vorschrift von F. MAUTHNER[1]) aus Natriumthiophenolat, Jodbenzol und Naturkupfer *C* (Kahlbaum) dargestellt. Ausbeute: 65%. $Kp._{13}$ 154° nach wiederholter Destillation über Naturkupfer *C*.

p-Chlordiphenylsulfid wurde in Anlehnung an eine kurze Angabe von MICHAELIS und GODCHAUX[2]) folgendermassen dargestellt: In einem mit einem Chlorcalciumrohr verschlossenen Rundkolben wurden in 38 g Diphenylsulfoxyd in ganz kleinen, beim Fortschreiten der Umsetzung grösser werdenden Portionen 40 g Phosphorpentachlorid eingetragen, das, zunächst wenigstens, in stürmischer Reaktion verschwand. Schliesslich wurde noch $1^1/_2$ Stunden am Wasserbad erwärmt und das Produkt direkt wiederholt fraktioniert destilliert. So wurde in einer Ausbeute von 21 g ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl vom $Kp._{20}$ 183 bis 185° (Bad 195 bis 205°) erhalten, dessen Analyse das Vorliegen der gesuchten Verbindung anzeigte.

0·1016 g Substanz: 0·2451 g CO_2 und 0·0357 g H_2O.
$C_{12}H_9SCl$. Ber.: *C* 65·5 *H* 4·1.
Gef.: *C* 65·8 *H* 3·9.

Thioanisol wurde durch Umsetzung von Thiophenol (Kahlbaum) mit einer ätherischen Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Diazomethan dargestellt, durch Abdampfen des Äthers isoliert und durch Vakuumdestillation gereinigt. $Kp._{16}$ 79/80°.

Diphenylselenid stellten wir nach F. KRAFFT und R. E. LYON[3]) aus Quecksilberdiphenyl und amorphem Selen im Bombenrohr bei 230 bis 235° dar und isolierten es aus dem schwarzen Reaktionsprodukt durch Extraktion mit Äther. Das in einer Ausbeute von

[1]) F. MAUTHNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3594. 1906. [2]) A. MICHAELIS und E. GODCHAUX, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 763. 1891. [3]) F. KRAFFT und R. E. LYON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1770. 1894.

72% erhaltene, unter 12 mm scharf bei 160·5 bis 161° siedende Präparat war auch nach mehrmaligem Destillieren über Naturkupfer C schwach gelblich gefärbt.

Diphenyltellurid wurde nach O. STEINER[1]) ganz analog dargestellt. $Kp._{12}$ 177·5 bis 178°. Ausbeute 77%.

Rhodanbenzol: Darstellung nach L. GATTERMANN und W. HAUSKNECHT[2]) aus diazotiertem Anilin und Kupferrhodanür, $Kp._{21}$ 118°.

p-Chlorrhodanbenzol wurde aus *p*-Chlorbenzoldiazoniumchlorid und Kaliumkupferrhodanür nach der Vorschrift von A. HANTZSCH und B. HIRSCH[3]) dargestellt, jedoch wurde das Produkt nicht durch Wasserdampf sondern durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausbeute 33%. $Kp._{21}$ 160·5°. Schmp. 36°.

p-Brombenzonitril: Darstellung aus diazotiertem *p*-Bromanilin und Kupfercyanür nach SANDMEYER. Ausbeute 47%. $Kp._{13}$ 109°. Schmp. 113·5°.

o-Chlorbenzonitril: Darstellung analog nach MONTAGNE[4]) aus *o*-Chloranilin. Ausbeute 36%. $Kp._{12}$ 111·5°. Schmp. 44·5 bis 45°.

Diphenylsulfoxyd: Darstellung nach COLBY und MC LOUGHLIN[5]) aus Thionylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid. Umkristallisieren aus Petroläther. Schmp. 72°.

Dibenzylsulfoxyd (IV) wurde durch Oxydation von Dibenzylsulfid mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessig nach HINSBERG[6]) gewonnen. Schmp. 134°.

p-Fluornitrobenzol wurde aus *p*-Nitranilin über *p*-Nitrobenzoldiazoniumborfluorid nach G. SCHIEMANN und R. PILLARSKY[7]) dargestellt. Ausbeute 42%. $Kp._{16}$ 89°. Das Präparat war bei Zimmertemperatur völlig kristallisiert (loc. cit. ist der Schmp. zu 26° angegeben).

---

[1]) O. STEINER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 570. 1901. [2]) L. GATTERMANN und W. HAUSKNECHT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 738. 1890. [3]) A. HANTZSCH und B. HIRSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 951. 1896. [4]) M. P. J. MONTAGNE, Rec. Trav. chim. **19**, 50. 1900. [5]) C. E. COLBY und O. MC LOUGHLIN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 195. 1887. [6]) O. HINSBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2838. 1908. [7]) G. SCHIEMANN und R. PILLARSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3042. 1928.

II. Messungen [1]).

1. Diphenylsulfid (I). $t = 21°$ C [2]).

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E\,1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0·87747	2·2820	2·2820	26·6136	26·61360	—	—	→
0·003490	78·3769	0·878979	—	2·285153	—	26·74281	—	63·63	—
0·006812	78·7357	0·880415	—	2·288076	—	26·86466	—	63·47	—
0·009025	78·9746	0·881372	—	2·290041	—	26·94468	—	63·30	—
0·02736	80·955	0·88930	2·3911	—	28·8394	—	109·97	—	44·50 [3])
0·03757	82·057	0·89371	2·4302	—	29·6414	—	107·20	—	43·73 [3])
0·05316	83·742	0·90046	2·4932	—	30·9057	—	107·35	—	43·88 [3])
0·08077	86·723	0·91239	2·5976	—	31·0208	—	105·93	—	42·46 [3])

$P^{\infty}_{A+O} = 45{\cdot}5$. $\mu = 1{\cdot}47 \cdot 10^{-18}$.

2. p-Chlordiphenylsulfid (II) [2]). $t = 20{\cdot}8°$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E\,1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0·87771	2·2824	2·2824	26·6121	26·61214	—	—	→
0·002810	78·4004	0·879586	—	2·285157	—	26·73191	—	69·23	—
0·004867	78·6935	0·880960	—	2·287310	—	26·82137	—	69·51	—
0·005566	78·7931	0·881426	—	2.287847	—	26·84900	—	69·17	—
0·006946	78·9898	0·882347	—	2·289512	—	26·91216	—	69·80	—
0·03056	82·355	0·89811	2·4475	—	29·8450	—	132·40	—	62·97 [4])
0·03873	83·519	0·90357	2·4890	—	30·6593	—	131·10	—	61·67 [4])
0·04745	84·763	0·90939	2·5432	—	31·6614	—	133·03	—	63·60 [4])
0·06811	87·706	0·92318	2·6485	—	33·6908	—	130·54	—	61·11 [4])

$P^{\infty}_{A+O} = 65{\cdot}0$. $\mu = 1{\cdot}76 \cdot 10^{-18}$.

Dibenzyläther. $t = 21{\cdot}0°$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E\,1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0·87747	2·2820	2·2820	26·6136	26·6136	—	—	→
0·03571	82·285	0·88952	2·3974	2·29695	29·3953	27·9207	104·52	63·22	41·30
0·04865	83·838	0·89388	2·4269	2·30241	30·2307	28·3913	100·96	63·15	37·81
0·06683	86·020	0·90002	2·4794	2·30997	31·5662	29·0493	100·73	63·06	37·67
0·08418	88·101	0·90587	2·5292	2·31581	32·8377	29·6520	100·55	62·71	37·84

$P^{\infty}_{A+O} = 40{\cdot}0$. $\mu = 1{\cdot}38 \cdot 10^{-18}$.

---

[1]) Zeichenerklärung: c Molenbruch, M mittleres Molekulargewicht, ϱ Dichte, ε Dielektrizitätskonstante, n Brechungsexponent, $P_{1/2}$ bzw. P Gesamtpolarisation der Lösung bzw. der Substanz, $P_{E\,1/2}$ bzw. P_E Elektronenpolarisation der Lösung bzw. der Substanz. Die (Atom- und) Orientierungspolarisation P_{A+O} wird graphisch auf unendliche Verdünnung (P^{∞}_{A+O}) extrapoliert. [2]) Infolge des starken Lichtbrechungsvermögens der Substanz war es aus apparativen Gründen unbequem, an denselben Lösungen die optischen und die elektrischen Messungen auszuführen; für erstere wurden sehr verdünnte Lösungen verwendet, die bei der Rechnung den Gebrauch siebenstelliger Logarithmen erforderlich machten, da fünfstellige zu ungenau gewesen wären. Für P_E wurde dann ein Mittel aus den gemessenen Werten genommen. [3]) Diese Werte wurden mit $P_E = 63{\cdot}47$ erhalten. [4]) Diese Werte wurden mit $P_E = 69{\cdot}43$ erhalten.

Dibenzylsulfid[1]). $t = 20{\cdot}6°$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E\,1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0·87794	2·2827	2·2827	26·6094	26·6094	—	—	→
0·005956	78·810	0·88058	—	2·287121	—	26·8694	—	70·27	—
0·01006	79·369	0·88240	—	2·290287	—	27·0506	—	70·44	—
0·02793	81·798	0·89031	2·3776	2·30386	28·9113	27·8344	109·04	70·47	38·43[2])
0·03536	82·809	0·89361	2·4025	2·31130	29·5214	28·1850	108·96	71·27	38·35[2])
0·05361	85·292	0·90170	2·4602	—	30·9679	—	107·90	—	37·29[2])
0·07439	88·117	0·91090	2·5242	—	32·5907	—	107·01	—	36·40[2])

$P_{A+O}^{\infty} = 40{\cdot}0$. $\mu = 1{\cdot}38 \cdot 10^{-18}$.

Thioanisol[1]). $t = 20{\cdot}6°$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E\,1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0·87794	2·2827	2·2827	26·6095	26·60953	—	—	→
0·00485	78·2231	0·879106	—	2·284465	—	26·67621	—	40·36	—
0·04959	80·281	0·88986	2·4195	2·3016	28·9780	27·2994	74·37	40·52	33·85
0·06096	80·804	0·89259	2·4530	2·3065	29·5387	27·4638	74·66	40·62	34·04
0·07190	81·307	0·89522	2·4853	2·3116	30·0767	27·6288	74·83	40·79	34·04

$P_{A+O}^{\infty} = 34{\cdot}1$. $\mu = 1{\cdot}27 \cdot 10^{-18}$.

Diphenylselenid[1]). $t = 20{\cdot}3°$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E\,1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0·87830	2·2834	2·2834	26·6094	26·6094	—	—	→
0·002003	78·311	0·88017	—	2·28534	—	26·6881	—	65·91	—
0·002476	78·384	0·88061	—	2·28579	—	26·7050	—	65·23	—
0·003278	78·509	0·88136	—	2·28671	—	26·7381	—	65·87	—
0·005093	78·790	0·88205	—	2·28737	—	26·7925	—	62·56	—
0·02308	81·582	0·89984	2·3686	—	28·4027	—	104·31	—	39·42[3])
0·02926	82·542	0·90561	2·3894	—	28·8493	—	103·15	—	38·26[3])
0·04089	84·495	0·91646	2·4274	—	29·7250	—	102·80	—	37·96[3])

$P_{A+O}^{\infty} = 40{\cdot}0$. $\mu = 1{\cdot}38$.

Diphenyltellurid[1]). $t = 20{\cdot}8°$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E\,1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0·87771	2·2824	2·2824	26·6112	26·6112	—	—	→
0·001685	78·343	0·88003	—	2·284528	—	26·6894	—	73·01	—
0·002667	78·543	0·88139	—	2·285645	—	26·7319	—	71·86	—
0·002972	78·605	0·88181	—	2·286231	—	26·7500	—	73·31	—
0·004227	78·860	0·88354	—	2·287925	—	26·8088	—	73·35	—
0·03291	84·697	0·92308	2·3834	—	28·2988	—	[77·89] [4])	—	—
0·03974	86·086	0·93249	2·4031	—	29·4179	—	97·25	—	24·03[5])
0·04722	87·610	0·94281	2·4259	—	29·9379	—	97·06	—	23·84[5])
0·06777	91·791	0·97114	2·4840	—	31·2807	—	95·51	—	22·29[5])

$P_{A+O}^{\infty} = 27{\cdot}0$. $\mu = 1{\cdot}13_5$.

---

[1]) Siehe Anmerkung 2, S. 409. [2]) Diese Werte wurden mit $P_E = 70{\cdot}61$ erhalten. [3]) Diese Werte wurden mit $P_E = 64{\cdot}89$ erhalten. [4]) Messfehler! [5]) Diese Werte wurden mit $P_E = 73{\cdot}22$ erhalten.

Rhodanbenzol. $t = 23.3°$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0.87476	2.2773	2.2773	26.6269	26.6269	—	—	→
0.009170	78.5227	0.877939	2.4486	2.28013	29.1247	26.7500	299.0	40.0	259.0
0.01089	78.6208	0.878536	2.4859	2.28070	29.6429	26.7728	303.5	40.0	263.5
0.01832	79.044	0.881110	2.6252	2.28326	31.5215	26.8775	293.8	40.3	253.5
0.02119	79.208	0.882106	2.6844	2.28384	32.2871	26.9106	293.7	40.0	253.7
0.03531	80.013	0.88700	2.9613	2.28901	35.6608	27.1100	282.4	40.3	242.1

$P^{\infty}_{A+O} = 268.$ $\mu = 3.59.$

p-Chlorrhodanbenzol. $t = 20.9°$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0.87759	2.2822	2.2822	26.6124	26.6124	—	—	→
0.008930	78.8171	0.88319	2.3997	2.285934	28.3881	26.7750	225.4	44.8	180.6
0.013454	79.231	0.88603	2.4596	—	29.2313	—	221.3	[44.8]	176.5
0.017720	79.621	0.88871	2.5139	2.289282	30.0520	26.9300	220.8	44.5	176.3
0.020635	79.888	0.89054	2.5537	2.290926	30.6086	26.9888	220.3	44.8	175.5

$P^{\infty}_{A+O} = 180.3.$ $\mu = 2.93 \cdot 10^{-18}.$

Benzonitril. $t = 20.6°$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0.87794	2.2827	2.2827	26.6094	26.6094	—	—	→
0.007573	78.1893	0.87912	2.4531	2.2835	29.0227	26.6500	345.28	31.97	313.31
0.01365	78.3410	0.88008	2.5937	2.2842	30.8829	26.6831	339.73	32.00	307.73
0.018065	78.4516	0.88077	2.6970	2.2846	32.1800	26.7050	334.97	31.90	303.07
0.04020	79.0050	0.88423	3.2218	2.2871	38.1042	26.8250	312.55	31.97	280.58

$P^{\infty}_{A+O} = 321.5.$ $\mu = 3.91 \cdot 10^{-18}.$

p-Brombenzonitril. $t = 20.8°$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0.87771	2.2824	2.2824	29.6112	26.6112	—	—	→
0.01229	79.278	0.88893	2.4099	2.286967	28.5127	26.7728	181.3	39.8	141.5
0.01738	79.807	0.89357	2.4643	2.289019	29.2947	26.8413	181.0	39.8	141.2
0.02533	80.635	0.90083	2.5413	2.291867	30.3793	26.9438	175.3	39.7	135.6
0.03504	81.644	0.90968	2.6398	—	31.7192	—	172.4	[39.8]	132.6

$P^{\infty}_{A+O} = 146.5.$ $\mu = 2.64 \cdot 10^{-18}.$

o-Chlorbenzonitril. $t = 20.6°$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0.87794	2.2827	2.2827	26.6094	26.6094	—	—	→
0.003633	78.2616	0.879299	2.4008	2.283242	28.3307	26.6650	500.5	38.4	472.1
0.005858	78.3486	0.880131	2.4737	2.283754	29.3240	26.6782	490.0	38.3	451.7
0.01036	78.6162	0.881814	2.6163	2.284711	31.2143	26.7306	471.3	38.3	433.0
0.02807	79.6700	0.888440	3.1599	2.288748	37.5364	26.9450	415.8	38.6	377.2

$P^{\infty}_{A+O} = 476.$ $\mu = 4.76 \cdot 10^{-18}.$

Phenylsenföl. $t = 23{\cdot}9°$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0·87405	2·2761	2·2761	26·6306	26·6306	—	—	→
0·007985	78·4551	0·87647	2·3703	2·28223	28·0667	26·8024	206·5	48·1	158·4
0·01629	78·9287	0·87899	2·4655	2·28893	29·4693	26·9850	200·8	48·4	152·4
0·02669	78·5220	0·88215	2·6020	2·29773	31·3800	27·2177	204·5	48·6	155·9
0·03613	80·0590	0·88501	2·7113	2·30536	32·8600	27·4277	199·0	48·7	150·3

$P^{\infty}_{A+O} = 158{\cdot}5$. $\mu = 2{\cdot}76 \cdot 10^{-18}$.

Diphenylsulfoxyd. $t = 22{\cdot}7°$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0·87534	2·2785	2·2785	26·6269	26·6269	—	—	→
0·004305	78·5337	0·87801	2·3938	2·282999	28·3740	26·7944	432·5	65·5	367·0
0·006197	78·7684	0·87919	2·4309	2·283458	28·9320	26·8450	398·6	61·8	336·8
0·009330	79·157	0·88113	2·5107	2·286748	30·0879	26·9656	397·6	62·9	334·7
0·013183	79·635	0·88352	2·6017	2·290370	31·3729	27·1094	386·6	63·2	323·4
0·023643	80·932	0·89002	2·8599	—	34·8000	—	372·3	[63·2]	309·1

$P^{\infty}_{A+O} = 347{\cdot}5$. $\mu = 4{\cdot}08 \cdot 10^{-18}$.

Dibenzylsulfoxyd. $t = 22{\cdot}6°$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0·87558	2·2787	2·2787	26·6225	26·6225	—	—	→
0·003677	78·5588	0·878236	2·35978	2·281842	27·9000	26·7781	374·0	68·94	305·1
0·004583	78·6966	0·878892	2·37817	2·282943	28·1856	26·8213	367·7	70·00	297·7
0·006151	78·9350	0·880024	2·4132	2·284781	28·7231	26·8953	368·1	70·97	297·1
0·008062	79·2250	0·881404	2·4526	2·285836	29·3247	26·9669	361·8	69·34	292·5

$P^{\infty}_{A+O} = 314$. $\mu = 3{\cdot}88 \cdot 10^{-18}$.

Nitrobenzol. $t = 20{\cdot}7°$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0·87783	2·2826	2·2826	26·6106	26·6106	—	—	→
0·003653	78·164	0·87928	2·3713	2·28317	27·8863	26·6319	375·8	32·4	343·4
0·006202	78·279	0.88028	2·4325	2·28397	28·7393	26·6531	369·8	33·5	336·3
0·009573	78·431	0·88162	2·5088	2·28463	29·7700	26·6730	356·7	33·1	323·6
0·02778	79·250	0·88882	2·9353	2·28882	34·9638	26·7938	327·3	33·2	294·1

$P^{\infty}_{A+O} = 349$. $\mu = 4{\cdot}08 \cdot 10^{-18}$.

p-Fluornitrobenzol. $t = 20{\cdot}6°$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0·87794	2·2827	2·2827	26·6094	26·6094	—	—	→
0·01376	78·867	0·88502	2·4229	2·284354	28·6556	26·7153	175·3	33·9	142·4
0·02231	79·406	0·88945	2·5057	2·285147	29·8340	26·7731	171·1	33·9	137·2
0·03380	80·129	0·89537	2·6188	2·286280	31·3650	26·8565	167·3	33·9	133·4
0·04793	81·019	0·90265	2·7582	2·287837	33·1664	26·9581	163·4	33·9	129·5

$P^{\infty}_{A+O} = 145{\cdot}2$ $\mu = 2{\cdot}63 \cdot 10^{-18}$.

Benzylchlorid. $t = 21{\cdot}7^\circ$ C.

c	M	ϱ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$P_{E\,1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
0	78	0·87664	2·2805	2·2805	26·6165	26·6165	—	—	→
0·02924	79·404	0·88516	2·4282	2·284493	28·9320	26·8944	105·81	36·13	69·68
0·03976	79·909	0·88822	2·4807	2·285905	29·7313	26·9931	104·96	36·09	68·87
0·05656	80·715	0·89310	2·5645	2·288373	30·9771	27·1531	103·72	36.11	67·61
0·07304	81·530	0·89791	2·6483	2·290600	32·1971	27·3119	103·02	36·14	66·88

$P^{\infty}_{A+O} = 71{\cdot}2. \quad \mu = 1{\cdot}84_5 \cdot 10^{-18}.$

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat uns durch Gewährung eines Arbeitskredits sowie eines Forschungsstipendiums an den einen von uns (Engel) die Durchführung der vorliegenden Untersuchung ermöglicht. Wir möchten dafür unseren ergebensten Dank zum Ausdruck bringen.

Der thermische Zerfall des Stickoxyduls zwischen 1 und 10 Atm.

Von

N. Nagasako und M. Volmer.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 10. 30.)

Die Reaktion zeigt einwandfrei den monomolekularen Charakter. Die Aktivierungswärme ist in diesem Druckgebiet fast druckunabhängig.

Apparatur und Arbeitsweise.

Die Apparatur ist in Fig. 1 wiedergegeben und durch die beigefügten Bezeichnungen verständlich gemacht.

Zu Beginn eines Versuches wird die Spindel *S* so weit gesenkt, bis alles Quecksilber in den Zylinder *P* zurückgetreten ist. Dann wird die Apparatur bei geschlossenem Reservoir *R*, in dem sich reines Stickoxydul befindet, evakuiert. Nach Schliessung des Hahnes *H* wird der zum Reservoir führende Hahn geöffnet. Bei geschlossenem Ventil *V* wird der Druck am Manometer *M* abgelesen. Nun wird das Ventil geöffnet, wodurch das Gas in die Apparatur eintritt. Die Falle *F* wird auf etwa $-25°$ C gekühlt, um Verunreinigungen zurückzuhalten. Bei den Hochdruckversuchen wird N_2O im Reaktionsgefäss *B* durch Kühlung kondensiert. Dann wird das Ventil *V* geschlossen und das Reaktionsgefäss auf 45° C vermittels eines Wasserbades erwärmt. Die Menge des Gases im Reaktionsgefäss, das ist die dem Reservoir entnommene Menge, lässt sich aus der am Manometer *M* abgelesenen Druckveränderung ermitteln. Quecksilber wird in die

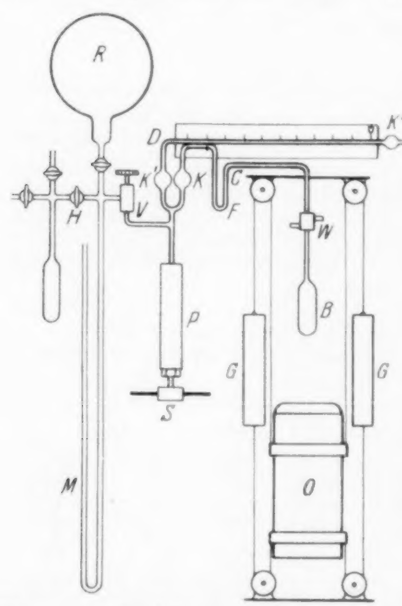


Fig. 1. *B* Reaktionsgefäss aus Quarz; *W* Wassergekühlte Kittstelle; *C*, *D* Kapillarrohre aus Glas; *F* Falle; *K*, *K'*, *K''* Kleine Kugeln; *P* Eisenzylinder mit Quecksilber; *S* Spindel; *V* Ventil; *R* Reservoir von N_2O; *M* Quecksilbermanometer; *H* Hahn; *O* Elektrisch geheiztes Bleibad; *G* Gegengewicht.

kleinen Kugeln K und K' eingelassen. Wird nun durch Heben des Bleibades das Reaktionsgefäss auf die gewünschte Temperatur erwärmt, so würde sich bei Ausschluss der Reaktion ein bekannter Druck einstellen, der aber infolge der einsetzenden Reaktion steigt. Die Druckveränderung ist an der Meniscusverschiebung im Kapillarrohre D abzulesen. Um aber die Anfangslage zu kennen, muss ein Blindversuch ohne Reaktion (mit Luft für jede Versuchstemperatur) vorausgehen. Der Quecksilbermeniscus in dem Kapillarrohre C wird während der Reaktion stets durch entsprechendes Drehen der Spindel auf einer bestimmten Nullage gehalten, damit das schädliche Volumen der Kapillaren immer konstant bleibt.

Die Versuche wurden zwischen 830° und 940° abs. ausgeführt und die Temperatur des Bades wurde mittels *Pt—PtRh*-Thermoelementes gemessen, welches mit dem Prüfungsschein von der Firma Heraeus geliefert und bei den Schmelzpunkten von Kochsalz und Zink kontrolliert wurde[1]).

Versuchsergebnisse.

Die monomolekulare Konstante der Reaktion wurde folgenderweise berechnet:

$$K = \frac{2\cdot303}{t_1 - t} \log \frac{(L + l_1)(L - 2\,l_0 + 3\,l)}{(L + l)(L - 2\,l_0 + 3\,l_1)},$$

wobei l und l_1 die abgelesenen Lagen des Quecksilbermeniscus, nämlich die Abstände in Zentimetern zwischen dem Meniscus und dem Kügelchen K'', zu den Zeiten t und t_1 und l_0 die Anfangslage bezeichnen. L ist das Volumenverhältnis zwischen dem Kügelchen K'' und 1 cm des Kapillarrohrs D.

Bei Versuchen mit Luft wurde festgestellt, dass es etwa 1·5 Minuten dauerte, bevor das Reaktionsgefäss den richtigen Erwärmungspunkt erreicht hatte, während das Bleibad eine Temperatursenkung von etwa 40° C erlitt. Infolgedessen wurden die Lagen des Quecksilbermeniscus in dem Kapillarrohr D erst etwa 2 Minuten nach dem Einbringen des Reaktionsgefässes ins Bad abgelesen.

Die Tabelle 1 gibt die gefundenen Reaktionskonstanten bei 665° C bei verschiedenen Drucken wieder. Unterhalb der punktierten Linie

[1]) Es hat sich bei der Prüfung herausgestellt, dass die absoluten Temperaturangaben in der Arbeit von VOLMER und KUMMEROW (Z. physikal. Ch. [B] **9**, 141. 1930) um 25° zu tief sind. Die vorliegenden Beobachtungen bei 665° C sind also bei der gleichen Temperatur ausgeführt, wie die dort bei 640° C angegebenen.

sind die Ergebnisse der Arbeit von VOLMER und KUMMEROW zum besseren Vergleich mit aufgeführt. Der in dieser Arbeit extrapolierte Wert von $K_\infty \left(\frac{1}{K_\infty} = 15\right)$ ist auf Grund der Hochdruckmessungen zu ändern, und zwar ist nunmehr $\frac{1}{K_\infty} = 10{\cdot}5$.

Die Berechnung von K in der letzten Kolumne geschah dementsprechend nach

$$\frac{1}{K} = 10{\cdot}5 + \frac{1{\cdot}14 \cdot 10^4}{p},$$

wobei p Druck in Millimetern bei 665° C ist.

Damit ist es klar bewiesen, dass bei hohen Drucken die Reaktion stark monomolekular wird. Wäre die Reaktion dort vorwiegend bimolekular, wie HINSHELWOOD will[1]), so müsste in der Gleichung statt 10·5 der Wert 0 stehen.

Tabelle 1. $l_0 = 44{\cdot}5$; $L = 48{\cdot}7$.

Druck in Millimetern bei 665° C	l	l_1	Versuchsdauer Zeit in Minuten	K beob. do.	K ber. do.
8000	40·0	36·6	1	0·096	0·084
7000	39·7	36·6	1	0·088	0·083
6000	39·9	36·6	1	0·094	0·081
5000	40·0	36·9	1	0·087	0·078
4000	39·7	37·0	1	0·076	0·076
3000	39·5	36·9	1	0·074	0·070
2000	39·5	37·3	1	0·062	0·062
1000	39·8	36·8	2	0·043	0·046
970	—	—	10	0·039	0·045
810	—	—	10	0·036	0·041
648	—	—	10	0·031	0·033
485	—	—	10	0·026	0·029
324	—	—	10	0·019	0·022
162	—	—	10	0·013	0·012
81	—	—	10	0·007	0·007

Fig. 2 diene zur Veranschaulichung der Verhältnisse, wie sie bei dem Wesen nach monomolekularen Reaktionen vorliegen müssen und bei unserem Beispiel auch in der Tat vorliegen. Zeichnet man zu der gefundenen Kurve die durch den Koordinatenanfang gehende Parallele, so wird durch diese die Gesamtreaktion in den monomolekularen und bimolekularen (Stossnachlieferung der aktiven Moleküle) Anteil zerlegt. Die Fläche zwischen den Parallelen repräsentiert

[1]) HINSHELWOOD, Z. physikal. Ch. **10**, 157. 1930.

den Anteil erster Ordnung, darunter liegt der Anteil zweiter Ordnung. Bei I, im Hochdruckgebiet, liegt die Reaktion fast völlig im Monomolekularen, während im Gebiet tieferer Drucke bei III der Verlauf überwiegend bimolekular ist. Bei II verläuft beispielsweise die Reaktion zur Hälfte nach erster zur Hälfte nach zweiter Ordnung.

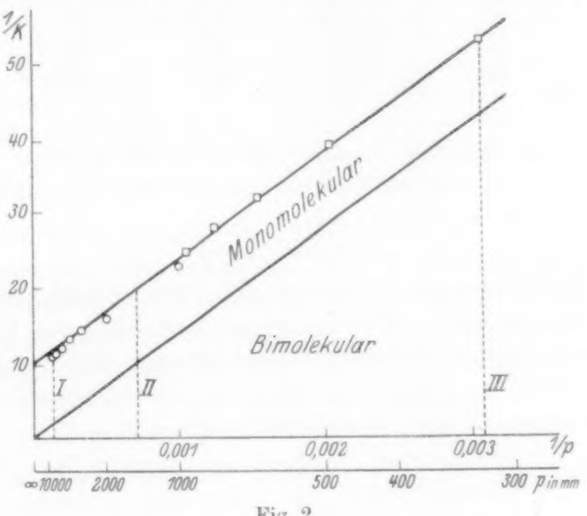


Fig. 2.

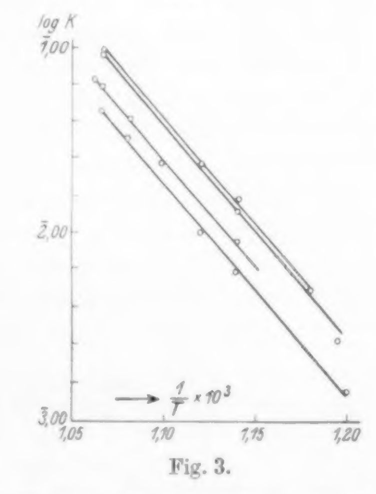


Fig. 3.

Die Aktivierungswärme der Reaktion wurde auch neu bestimmt. Die Ergebnisse der Versuche bei verschiedenen Temperaturen und Drucken sind in der folgenden Tabelle 2 und in Fig. 3 dargestellt.

Tabelle 2.

Druck in Millimetern	T° abs.	K	Druck in Millimetern	T° abs.	K
1000	938	0·043	2000	906	0·0089
1000	925	0·032	5000	938	0·087
1000	893	0·010	5000	877	0·013
1000	877	0·0062	5000	873	0·0034
1000	833	0·0014	8000	938	0·096
2000	940	0·066	8000	893	0·024
2000	938	0·062	8000	877	0·016
2000	925	0·042	8000	848	0·0048
2000	910	0·024			

Aus diesen Ergebnissen ergibt sich, dass die Aktivierungswärmen bei den verschiedenen Drucken fast den gleichen Wert, 53000 cal/Mol, haben.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung bestätigt endgültig die monomolekulare Natur des N_2O-Zerfalls und die Richtigkeit der Auffassung von Volmer und Kummerow. Die Aktivierungswärme beträgt 53000 cal/Mol. Der daraus zu entnehmende obere Grenzwert der O_2-Dissoziationswärme ist entsprechend kleiner als der früher angegebene.

Berlin, Institut f. physikal. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule.

Über die thermische Parawasserstoffumwandlung[1]).

Von

A. Farkas.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 10. 30.)

Es wird die thermische Umwandlung von Parawasserstoff in homogener Gasphase untersucht. Als Reaktionsmechanismus wird die Substitutionsreaktion $H_2^{para} + H \rightleftarrows H + H_2^{ortho}$ vorgeschlagen, wobei ein freies H-Atom mit einem gebundenen ausgetauscht wird. Durch diesen Mechanismus wird Zeitverlauf, Druck- und Temperaturabhängigkeit der Reaktion richtig wiedergegeben.

Auf Grund der Theorie von HEISENBERG und HUND[2]) über den Intensitätswechsel des Molekülspektrums[3]) folgerte DENNISON[4]) in einer Untersuchung über den Rotationsabfall der spezifischen Wärme[5]), dass der gewöhnliche Wasserstoff aus zwei Modifikationen besteht. Modellmässig kann man den Unterschied der beiden Wasserstoffarten dahin kennzeichnen, dass in den Molekülen der einen Art die Kernspins der Atome antiparallel, in denen der anderen Art parallel eingestellt sind. Erstere Art wird als Parawasserstoff, die letztere als Orthowasserstoff bezeichnet. Die Namen wurden in Analogie zu den Bezeichnungen Para- und Orthohelium gewählt, wobei allerdings zu betonen ist, dass es sich beim Helium um die Stellung der Elektronenspins handelt zum Unterschiede zu den Kernspins beim Wasserstoff. Dieser Unterschied zeigt sich z. B. darin, dass das Übergangsverbot von einem zum anderen System bei Wasserstoff viel strenger ist als beim Helium. Aus spektroskopischen Daten lässt sich sowohl das Gleichgewicht zwischen Para- und Orthowasserstoff bei jeder Temperatur, wie auch die spezifische Wärme der Gleichgewichtsmischung berechnen.

BONHOEFFER und HARTECK[6]), sowie EUCKEN[7]) haben die Theorie dadurch bestätigt, dass es ihnen gelang ein Wasserstoffgemisch der

---

[1]) Vgl. auch Bunsenvortrag 1930, Z. Elektrochem. **36**, 782. [2]) W. HEISENBERG, Z. Physik **41**, 239. 1927. F. HUND, Z. Physik **40**, 93. 1927. [3]) R. MECKE, Physikal. Z. **25**, 597. 1924. [4]) D. M. DENNISON, Pr. Roy. Soc. **115**, 483. 1927. [5]) A. EUCKEN, Ber. Berl. Akad. **1912**, 141. [6]) K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Ber. Berl. Akad. **1929**, 103. Naturw. **17**, 182, 321. 1929. Z. physikal. Ch. (B) **4**, 113. 1929. [7]) A. EUCKEN, Naturw. **17**, 182. 1929. A. EUCKEN und K. HILLER, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 142. 1929.

Para- und der Orthomodifikation herzustellen, dessen Mischungsverhältnis von dem des gewöhnlichen Wasserstoffs (nach der Theorie 1 : 3) erheblich abweicht. Diese parawasserstoffreichen Gemische befinden sich bei Zimmertemperatur nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Sie sind aber sehr stabil. So ist z. B. reiner Parawasserstoff in sauberen Glasgefässen viele Tage lang ohne merkliche Umsetzung haltbar. Erst bei einer höheren Temperatur wird die Rückwandlung in das normale Verhältnis 1 : 3 merklich, bei 1000° C erfolgt sie innerhalb 1 Sekunde. Bonhoeffer und Harteck fanden, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit im allgemeinen von der Beschaffenheit der Gefässoberfläche abhängt. Es schien aber möglich, den Einfluss der Oberfläche zu eliminieren und in Quarzröhren und glasierten Porzellanröhren eine homogene Umwandlung zu bewirken. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Kinetik der homogenen thermischen Parawasserstoffumwandlung zu untersuchen.

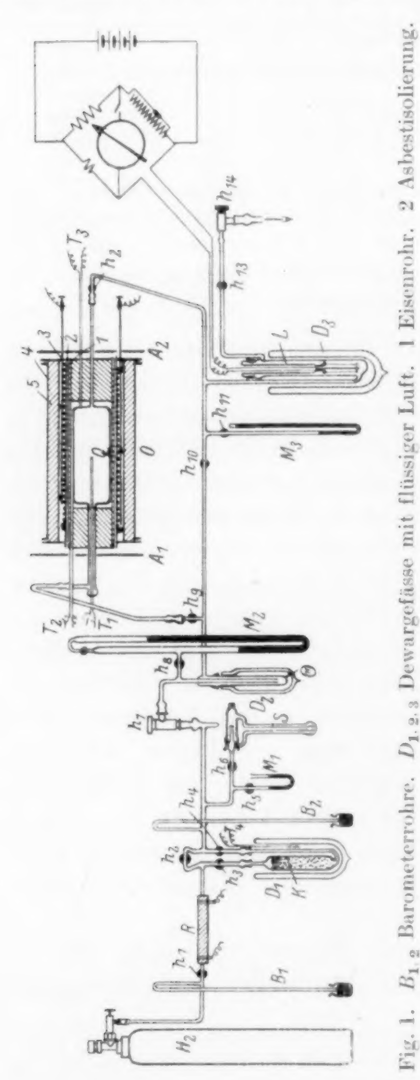


Fig. 1. $B_{1,2}$ Barometerrohre. $D_{1,2,3}$ Dewargefässe mit flüssiger Luft. 1 Eisenrohr. 2 Asbestisolierung. 3 Heizwickelung. 4 Blechmantel. 5 Wärmeschutz.

1. Versuchsanordnung.

Die Experimente wurden ausgeführt im Temperaturintervall von 550° bis 1000° C, und zwar im strömenden und im ruhenden Gas. Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Das Reaktionsgefäss Q war aus Quarz hergestellt und fasste 990 cm³ (bei den Versuchen im strömenden Gas gelangten auch andere Rohre zur Anwendung). Im Zuführungsrohr war noch eine zweite

Quarzkapillare eingeschmolzen, in welcher sich das Thermoelement T_1 befand. Das Quarzgefäss war mit der Glasapparatur durch Schliffe verbunden. Die räumliche Temperaturverteilung in dem Chromnickelbandofen O wurde mit den Thermoelementen T_2, T_3 kontrolliert. Die höchste Temperaturdifferenz zwischen heissester und kältester Stelle des Ofens betrug etwa 3°. Zur Temperaturmessung wurden Platin-Platinrhodium-Thermoelemente angewendet, nachdem sie mit den Blei-, Zink- und Silberschmelzpunkten geeicht und untereinander verglichen worden waren.

Der Wasserstoff wurde der Elektrolytwasserstoffbombe H_2 (von HEYDEN) entnommen; um etwa vorhandene Spuren von Sauerstoff aus dem Wasserstoff zu entfernen, wurde das Gas durch das mit Platinasbest gefüllte und auf 800° erhitzte Rohr R geleitet. Zur Herstellung des Parawasserstoffs wurde die Methode von BONHOEFFER und HARTECK[1]) verwendet. Das Kohlegefäss K hatte ein Volumen von 400 cm³. Bis zu einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 30 cm³/sec hatte das austretende Gas der Temperatur des Kohlegefässes entsprechende Gleichgewichtskonzentration an Parawasserstoff, so dass man die Parawasserstoffkonzentration aus der Temperatur des Gefässes nach der Formel[2])

$$\text{Para-}H_2 : \text{Ortho-}H_2 = \frac{e^{-\left(\frac{1}{2}\right)^2 x} + 5\,e^{-\left(\frac{5}{2}\right)^2 x} + 9\,e^{-\left(\frac{9}{2}\right)^2 x} + \cdots}{3\left[e^{-\left(\frac{3}{2}\right)^2 x} + 7\,e^{-\left(\frac{7}{2}\right)^2 x} + 11\,e^{-\left(\frac{11}{2}\right)^2 x} + \cdots\right]} \qquad (1)$$

$$x = \frac{h^2}{J \cdot 8\pi^2 k T}, \quad J = \text{Trägheitsmoment von } H_2$$

berechnen konnte. Das Kohlegefäss wurde meist mit flüssiger Luft gekühlt, deren Temperatur durch zwei hintereinander geschaltete Eisenkonstanten-Thermoelemente T_4 gemessen wurde. Die Angaben dieses Thermoelements wurden mit denen eines von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Platin-Widerstandsthermometers verglichen. Zur Konzentrationsmessung des Parawasserstoffs wurde die von SCHLEIERMACHER[3]) angegebene Methode der Wärmeleitfähigkeitsmessung angewendet. Diese Methode kann Anwendung finden, da der verschiedenen spezifischen Wärme der beiden Wasserstoffarten bei tiefen Temperaturen eine verschiedene Leitfähigkeit entspricht[4]).

---

[1]) K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, loc. cit. [2]) D. M. DENNISON, loc. cit. [3]) SCHLEIERMACHER, Wied. Ann. **43**, 623. 1888. [4]) Näheres siehe bei BONHOEFFER und HARTECK, loc. cit.

Das Leitfähigkeitsgefäss L hatte eine Länge von 350 mm und eine Weite von 25 mm. Am durch den Schliff herausziehbaren Lampensockel waren etwa 17 cm Platindraht (0·01 m Wollastondraht) ausgespannt. Das Leitfähigkeitsgefäss war durch flüssige Luft gekühlt. Der Wollastondraht wurde mit 8 Volt auf etwa $-100°$ C überhitzt. Gemessen wurde der Widerstand des Drahtes bei konstanter angelegter Spannung und bestimmtem Gasdruck, bei variierendem Parawasserstoffgehalt des im Gefäss befindlichen Gases. Die genaue Druckeinstellung (meistens wurde bei 40 mm Hg gemessen) erfolgte durch vorsichtiges langsames Auspumpen des überschüssigen Gases durch das Reduzierventil h_{14}. Der genaue Druck wurde am Manometer M_3 mit Hilfe eines 20fach vergrössernden Mikroskopes mit Okularmikrometer mit einer Genauigkeit von $\pm 0·03$ mm abgelesen.

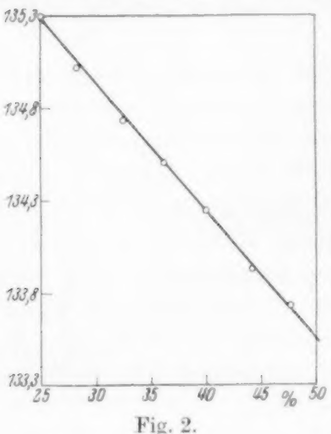


Fig. 2.

Die Fig. 2 gibt die Eichkurve für das verwendete Messgefäss wieder. Auf der Abszissenachse sind die Konzentrationen an Parawasserstoff, auf der Ordinatenachse der jeweils gemessene Widerstand des Wollastondrahtes aufgetragen. Der Wasserstoff von verschiedenem Parawasserstoffgehalt wurde durch Zusammenmischen von gewöhnlichen (mit 25 % Para-H_2) und über tiefgekühlte Kohle geleiteten Wasserstoff hergestellt. Letzterer Wasserstoff enthielt 47·5 % Para-H_2 (berechnet aus der Temperatur der Kohle nach Formel 1, auf S. 421).

2. Versuche im strömenden Gas.

a) Bei Atmosphärendruck.

Die Versuche im strömenden Gas sollten in der Hauptsache feststellen, ob die Reaktion homogen in der Gasphase verläuft. Sie wurden in folgender Weise durchgeführt:

Nachdem der Ofen die gewünschte Temperatur angenommen hat, wurde ein gleichmässiger Strom von Wasserstoff durch das Kohlegefäss K, Quarzgefäss Q und Leitfähigkeitsgefäss L geleitet. Die Hähne h_2 und h_{10} waren geschlossen. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde durch Auffangen des in einer gemessenen Zeit durchströmenden Wasserstoffs bestimmt. Das pro Sekunde durchströmende Gasvolumen

umgerechnet auf die Versuchstemperatur dividiert durch den Gefässinhalt von Q gibt die Verweilzeit des Gases im Reaktionsraum an. Nachdem etwa das 5fache Gesamtvolumen des Leitfähigkeitsgefässes, des Quarzgefässes und der Rohrleitungen an Wasserstoff durch die Apparatur geströmt ist, wurden die Hähne h_{12}, h_{13} abgesperrt. Bei diesen Versuchen wurde die Leitfähigkeit bei Atmosphärendruck gemessen. Um zu entscheiden, ob die Reaktionsgeschwindigkeit von der Gefässoberfläche abhängig ist oder nicht, wurden drei Versuchsreihen ausgeführt.

1. In einem kleinen Quarzgefäss von 8·5 cm³ Inhalt (mit Quecksilber ausgewogen) und 125 cm² Oberfläche.

2. Im selben Quarzgefäss gefüllt mit 18 Stück 50 mm langen Quarzröhrchen von 2 mm Aussendurchmesser, Inhalt des Gefässes 5·25 cm³, Oberfläche 123 cm².

3. Im grösseren Quarzgefäss von 990 cm³ Inhalt und 600 cm² Oberfläche.

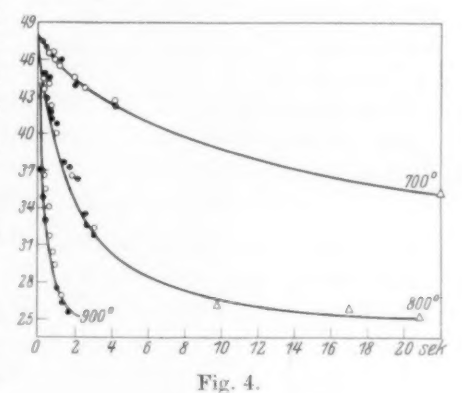


Fig. 4.

Die Resultate von 700° bis 900° C sind in der Fig. 3 dargestellt. Die Kreise bedeuten Messungen im kleinen Gefäss ohne Röhrchen, die Punkte Messungen in demselben Gefäss mit Röhrchen und die Dreiecke Messungen im grossen Gefäss. Man sieht deutlich, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit von der Grösse der Gefässoberfläche weitgehend unabhängig ist, also die Reaktion in homogener Gasphase verläuft.

b) Bei vermindertem Druck.

Die Versuche im strömenden Gase bei verschiedenen Drucken unterhalb einer Atmosphäre sollten Aufklärung über die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit liefern. Sie wurden im Quarzgefäss von 990 cm³ Inhalt in folgender Weise ausgeführt:

Bei geschlossenem Reduzierventil h_7 (Fig. 1) und offenen Hähnen h_5, h_6 wurde eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit angestellt. Die in der Zeiteinheit durchströmende Gasmenge wurde an dem geeichten Strömungsmesser S abgelesen. Gleichzeitig wurde auch am

Manometer M_1 der bei der Strömung auftretende Überdruck gegen die äussere Atmosphäre gemessen. Nun wurde h_6 geschlossen und bei h_{14} in der Pfeilrichtung gepumpt, die Reduzierventile h_2 und h_{11} solange reguliert bis sich am Manometer M_2 der gewünschte Druck eingestellt hatte und der am Manometer M_1 der bei der Strömungsmessung beobachtete Druck bestehen blieb. Die Verweilzeit des Gases im Reaktionsgefäss beträgt $\frac{990 \cdot p_2 T_1}{a \cdot p_1 T_2}$ Sekunden (p_2 = Druck im Reaktionsgefäss, T_2 = Versuchstemperatur, p_1 = Atmosphärendruck, T_1 = Zimmertemperatur, a = Strömungsgeschwindigkeit in cm³/sec am Strömungsmesser gemessen). Nachdem einige Zeit der Wasserstoff die Apparatur durchströmt hatte, wurden die Hähne h_{12}, h_{13} abgesperrt, der Gasdruck in L genau eingestellt und der Widerstandswert gemessen.

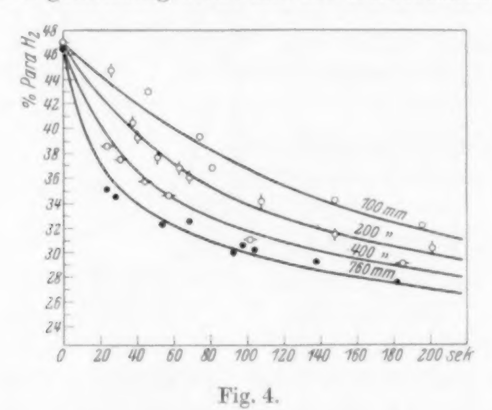


Fig. 4.

Diese Strömungsmethode bei vermindertem Druck arbeitete ungenau, da besonders bei kleinen Drucken und kleinen Gasgeschwindigkeiten z. B. eine gringfügige Drosselung des Gasstromes bei h_7 infolge des grossen Volumens des Kohlegefässes K nur ein unmerkliches Steigen am Manometer M_1 verursachte.

In der Fig. 4 sind die erhaltenen Resultate dargestellt. Immerhin ist es erkennbar, dass die Ordnung der Umwandlungsreaktion zwischen 1 und 2 liegt. Bei einer Reaktion erster Ordnung würden sich die Zeiten gleichen prozentischen Umsatzes bei einer Druckänderung nicht ändern, bei einer Reaktion zweiter Ordnung wären diese Zeiten dem reziproken Druck proportional.

3. Versuche im ruhenden Gase.

Besser reproduzierbare Resultate wurden im ruhenden Gase erhalten. Die Arbeitsweise war die folgende:

Die ganze Apparatur wurde durch h_{14} (Fig. 1) bei geschlossenem h_7 mit einer Ölpumpe evakuiert. Nun wurde das Reaktionsgefäss Q durch die Hähne h_9, h_{12} abgesperrt, das Ausfriergefäss G und die Rohrleitung bis h_{10} mit 48% igem Parawasserstoff etwa auf den doppelten des gewünschten Druckes aufgefüllt. (Der genaue Druck, auf den zu füllen war, wurde durch Probieren ermittelt.) Durch Öffnen von h_9 strömte der Wasserstoff in einem gemessenen Zeitpunkt in das Gefäss Q ein und der gewünschte Druck stellte sich ein. Nach gemessener Zeit wurde der Wasserstoff durch den Hahn h_{12} in das evakuierte Leitfähigkeitsgefäss L geleitet. Nach dem Schliessen von h_{12} wurde der Gasdruck in L genau auf 40 mm eingestellt und der Widerstandswert gemessen. Nach der Messung wurde das Leitfähigkeitsgefäss H_2 wieder evakuiert und der Widerstandswert von gewöhnlichem oder 48% igem Parawasserstoff bestimmt. Es wurden Versuche bei 50 bis 400 mm *Hg*-Druck und 600° bis 750° C durchgeführt.

Wie schon erwähnt, verläuft die Reaktion in reinen Quarzgefässen homogen, doch kann sie durch Verunreinigung wie Fett, Staub und Spuren von Metall (es genügen schon Mengen, die durch die Wand bei höheren Temperaturen von aussen in das Gefäss hineindiffundieren) katalytisch beschleunigt werden. Besonders gross ist die Beschleunigung bei niedriger Temperatur (bis zur 20fachen normalen Geschwindigkeit), während bei höherer Temperatur sie etwa das 5fache der normalen Geschwindigkeit beträgt. Durch Reinigen des Gefässes mit Chromschwefelsäure oder rauchender Salpetersäure konnte aber immer die normale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden.

4. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Bezeichnen wir mit p_0, p und p_∞ die Parawasserstoffkonzentration des Gases zur Zeit $t=0$, t und $t=\infty$, so können wir den Zeitverlauf der Reaktion annähernd durch die Formel

$$p_t - p_\infty = (p_0 - p_\infty)e^{-k_1 t} \tag{2}$$

wiedergeben. Dabei hat k_1 einen temperatur- und druckabhängigen Wert. p_0 betrug bei den Versuchen 47 bis 48%, p_∞ ist gleich 25% (= Gleichgewichtskonzentration an Parawasserstoff bei Temperaturen von 170° abs. aufwärts).

In den Fig. 5 bis 8 sind die Resultate graphisch dargestellt. Auf der Abszissenachse ist die Zeit in Minuten bzw. Sekunden, auf der Ordinatenachse $\log(p_t - p_\infty)$ aufgetragen. Die eingezeichneten Messpunkte liegen entsprechend der obigen Formel annähernd auf einer Geraden.

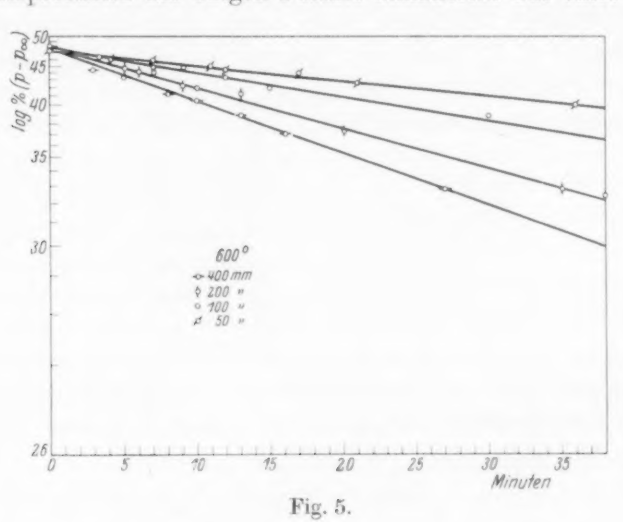


Fig. 5.

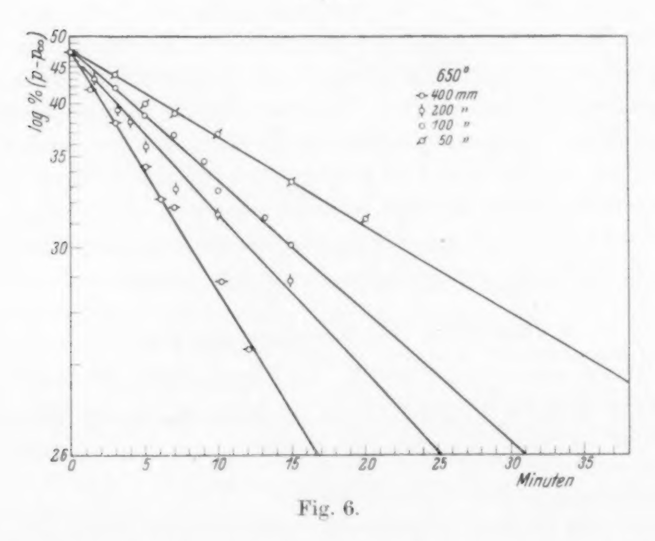


Fig. 6.

Für die Druckabhängigkeit der Reaktion ergab sich folgendes: Die Zeiten gleichen prozentischen Umsatzes verhalten sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln der Drucke, bei denen die Versuche aus-

geführt worden sind. Als Beispiel sind in der Tabelle 1 (für einen Versuch bei 923° abs.) in der ersten Spalte die Drucke in Millimeter *Hg*, in der zweiten die Halbwertszeiten in Minuten (d. h. die Zeiten, in der die Reaktion zur Hälfte vor sich gegangen ist), in der dritten die Quadratwurzeln aus den Drucken, in der vierten ihr Verhältnis, in

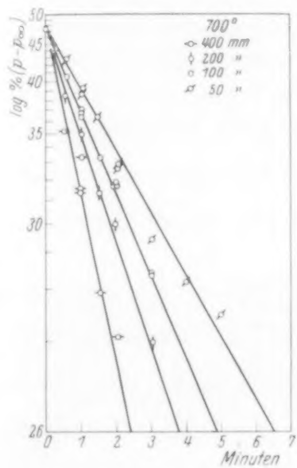


Fig. 7.

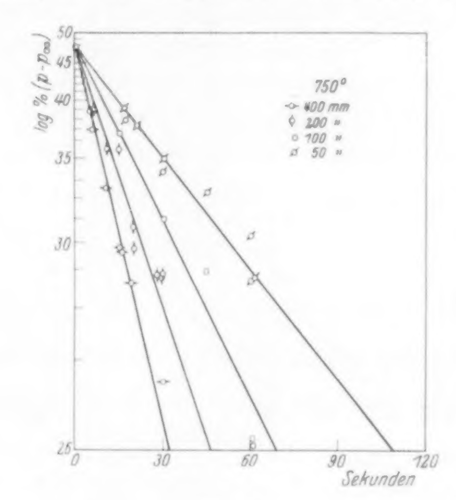


Fig. 8.

der fünften die reziproken Halbwertszeiten und in der letzten deren Verhältnis eingetragen. Die Übereinstimmung von Spalte 4 mit Spalte 6 ist deutlich.

Tabelle 1. Temperatur 923° abs.

Druck $= P$	Halbwerts-zeit $= \tau$	$\sqrt{P}$	$\sqrt{\frac{P'}{P}}$	$\frac{1}{\tau}$	$\frac{\frac{1}{\tau'}}{\frac{1}{\tau}}$
50	10·8	7·08	1·41	0·092	1·44
100	7·5	10·0	1·41	0·133	1·42
200	5·3	14·1	1·41	0·189	1·43
400	3·7	20·0		0·27	

In der Fig. 9 sind die Quadratwurzeln der Drucke gegen die reziproken Halbwertszeiten (bei 873° und 923° abs. in reziproken Minuten, bei 973° und 1023° abs. in reziproken Sekunden) bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Die zu ein und derselben Temperatur gehörenden Messpunkte liegen auf einer Geraden, die durch den Nullpunkt geht.

Nun können wir auch die Reaktionsgleichung aufstellen mit einer Konstante k_2, die nur temperaturabhängig, nicht aber druckabhängig ist:

$$p_t - p_\infty = (p_0 - p_\infty)\, e^{-k_2 \sqrt{[H_2]}\, t}. \tag{3}$$

Fig. 9.

Der Wert dieser Konstanten ist in der folgenden Tabelle 2 berechnet. Die Konzentration von H_2 ist in Mol/Liter, die Zeit in Sekunden in Rechnung gesetzt.

Tabelle 2.

Temperatur in Grad abs.	Druck in mm Hg	k_2	Mittelwert von k_2
873	400	0·00207	0·00206
	200	0·00216	
	100	0·00194	
	50	0·00198	
923	400	0·0092	0·0094
	200	0·0097	
	100	0·0095	
	50	0·0091	
973	400	0·0662	0·0658
	200	0·0609	
	100	0·0669	
	50	0·0704	
1023	400	0·300	0·0297
	200	0·320	
	100	0·302	
	50	0·267	

Wenn wir für diese Konstante k_2 die ARRHENIUSsche Gleichung anwenden, so können wir ihre Temperaturabhängigkeit durch die Formel

$$k_2 = 10^{12\cdot 01} \cdot e^{-\frac{58\,700}{RT}} \tag{4}$$

ausdrücken. Diese 58700 cal hat man als eine Art „Aktivierungswärme“ aufzufassen, deren Bedeutung man aber erst nach Annahme eines bestimmten Reaktionsmechanismus erkennen kann.

Der Wurzelausdruck $\sqrt{[H_2]}$ in Gleichung (3) deutet darauf, dass bei dieser Reaktion H-Atome im Spiele sind. Zwischen der Druckabhängigkeit und der Ordnung einer Reaktion besteht folgende Beziehung: Die reziproken Halbwertszeiten $\left(\frac{1}{\tau}\right)$ verhalten sich, wie die zugehörigen Drucke (P) hoch Ordnung (n) minus eins, d. h.

$$\frac{1}{\tau_1} : \frac{1}{\tau_2} = P_1^{n-1} : P_2^{n-1}. \tag{5}$$

In unserem Falle hat $n-1$ den Wert $\frac{1}{2}$ (siehe S. 427), folglich ist $n = \frac{3}{2}$ [1]). Dies bedeutet, dass an der Reaktion entweder drei Wasserstoffatome oder ein Wasserstoffatom und ein Wasserstoffmolekül beteiligt sind. Der erste Fall kann zur Umwandlung praktisch nichts beitragen, da bei den vorliegenden Bedingungen selbst die Zweierstösse zwischen H-Atomen viel zu selten sind. Der Mechanismus, der dem letzteren Fall entspricht ist

$$H_2^p + H \rightleftarrows H_2^o + H. \tag{6}$$

Demnach finden Zusammenstösse zwischen H_2-Molekülen und den im thermischen Gleichgewicht vorhandenen H-Atomen statt. Bei erfolgreichen Zusammenstössen tritt Umwandlung der beiden H_2-Modifikationen ein, indem das gestossene Atom und das eine Atom des Moleküls Platz wechseln. Ein solcher Mechanismus ist theoretisch sehr plausibel. Das allgemeine Verbot eines Übergangs zwischen den beiden Systemen wird auf diesem Wege umgangen. Bei einem solchen Prozess kann nämlich die gesamte Symmetrie des Zustandes $\{H_2 + H\}$, auf die es hier ankommt trotz einer Umwandlung zwischen H_2^{para} und H_2^{ortho} erhalten bleiben, wie man anschaulich aus der Gleichung

$$H_2^{\text{para}} + H^{\text{atom}} = H^{\text{atom}} + H_2^{\text{ortho}}$$

$$\downarrow \left(\uparrow + \uparrow\right) \quad = \downarrow \quad + \uparrow\uparrow$$

[1]) Nach den Versuchen im strömenden Gase liegt die Reaktionsordnung auch zwischen 1 bis 2, siehe S. 424.

sieht. In dieser Gleichung bezeichnen die Pfeile die Richtung der Kernspins. Entsprechende Fälle bei Elektronenstössen sind von BEUTLER und EISENSCHIMMEL[1]) behandelt worden. Wie oft solche erfolgreiche Stösse stattfinden, darüber gibt uns die wirkliche Aktivierungswärme der obigen Reaktion Auskunft.

Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperatursteigerung rührt nicht nur von der grösseren Stossausbeute her, sondern in der Hauptsache von der Anreicherung des einen Stosspartners, nämlich der H-Atome. Daher ist die auf S. 429 berechnete Konstante k_2 das Produkt zweier Grössen

$$k_2 = 10^{12\cdot 01} e^{-\frac{58700}{RT}} = k_3 \cdot k_4, \tag{7}$$

k_3 ist der Stossausbeute proportional, k_4 ist durch die Gleichung

$$k_4 \sqrt{[H_2]} = [H] \tag{8}$$

definiert. (k_4 ist die Quadratwurzel der Dissoziationskonstante von H_2.)

Die Temperaturabhängigkeit dieser Grössen ist durch die Gleichungen

$$k_3 = \text{prop.}\, e^{-\frac{Q_3}{RT}}$$

$$\text{bzw. } k_4 \simeq \text{prop.}\, e^{-\frac{Q_4}{RT}} \quad \text{(siehe S. 432)} \tag{9}$$

gegeben, wobei Q_3 die gesuchte Aktivierungswärme der Reaktion und Q_4 gleich 50500 cal, die halbe Dissoziationswärme von H_2 ist. Aus $Q_3 + Q_4 = 58700$ cal berechnen wir als Aktivierungswärme etwa 8200 cal.

Ersetzen wir in der Reaktionsgleichung (3) auf S. 428 $k_2 \sqrt{[H_2]}$ durch $k_4[H]$, so erhalten wir:

$$p_t - p_\infty = (p_0 - p_\infty)\, e^{-k_3[H]t}. \tag{10}$$

Umgekehrt kann man zeigen, dass der hier angenommene Reaktionsmechanismus $H_2^p + H \rightleftarrows H + H_2^o$ tatsächlich zu einer Gleichung von der Formel (10) führt und dass er imstande ist Zeitverlauf, Druck und Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsreaktion zu erklären. Bezeichnen wir mit p bzw. $o = 1 - p$ den Prozentgehalt des Gases an Para- bzw. Orthowasserstoff, mit $[H_2]$ und $[H]$ die H_2- bzw. H-Atomkonzentration, mit t die Zeit, dann gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$-\frac{d(p[H_2])}{dt} = k_5 p \cdot [H_2] \cdot [H] - k_6 (1-p)[H_2][H]. \tag{11}$$

[1]) H. BEUTLER und W. EISENSCHIMMEL, Z. physikal. Ch. **10**, 89. 1930.

Da im Gleichgewicht $\frac{p}{1-p}=\frac{1}{3}$ ist, ist $3\,k_6=k_5$. Indem wir mit $[H_2]$ dividieren, integrieren und berücksichtigen, dass für $t=0$, $p=p_0$ sein soll, erhalten wir in Übereinstimmung mit Gleichung (10):

$$\left(p-\frac{1}{4}\right)=\left(p_0-\frac{1}{4}\right)e^{-4k_6[H]t}. \tag{10a}$$

Um $k_3=4k_6$ berechnen zu können, müssen wir die thermodynamische H-Atomkonzentration kennen. Hierüber gibt uns am sichersten die statistische Gleichgewichtsberechnung mit den theoretischen, chemischen Konstanten Auskunft. Bei der Berechnung der H-Atomkonzentration wurde als Dissoziationswärme von H_2 101000 cal, als die chemischen Konstanten von H_2 und H die Werte $i_{H_2}=-3{\cdot}36$[1]), $i_H=-1{\cdot}287$ angesetzt. In der Tabelle 3 sind die Werte von k_3 zusammengestellt (Konzentration der H-Atome in Grammatom/Liter, Zeit in Sekunden).

Tabelle 3.

Temperatur in Grad abs.	k_3
873	$1{\cdot}22\cdot10^9$
923	$1{\cdot}04\cdot10^9$
973	$1{\cdot}72\cdot10^9$
1023	$1{\cdot}90\cdot10^9$

Diese Konstanten unterscheiden sich wenig voneinander, sie haben einen kleinen Temperaturkoeffizienten. (Dass die Konstante für 923° K etwas kleiner ausgefallen ist, als die für 873°, beruht wahrscheinlich auf einem Temperaturfehler. Ein Fehler in der Temperaturmessung von einigen Grad bedingt schon eine um 20 bis 30% verschiedene H-Atomkonzentration.) Verwenden wir für diese Konstanten die Arrheniussche Gleichung, so erhalten wir als Aktivierungswärme 4200 cal. Dass diese Aktivierungswärme von dem approximativen Wert 8200 cal (siehe S. 430) verschieden ist, rührt daher, dass in der ersteren Berechnung die H-Atomkonzentration einfach proportional $e^{-\frac{50500}{RT}}$ angesetzt, während im letzteren Falle die thermodynamisch exakte Gleichung verwandt wurde.

Wir können noch die Aktivierungswärme unserer Reaktion aus der Stossausbeute berechnen.

[1]) K. F. Bonhoeffer und H. Reichardt, Z. physikal. Ch. **139**, 94. 1929.

Sind in 1 cm³ z_2 H_2-Moleküle und z_1 H-Atome vorhanden, so beträgt die Stosszahl zwischen Molekülen und Atomen pro Sekunde im Kubikzentimeter[1])

$$2\cdot\sqrt{2\pi}\,\frac{(d_1+d_2)^2}{4}\cdot\sqrt{\frac{(m_1+m_2)RT}{m_1\cdot m_2}}\,z_1\cdot z_2. \tag{12}$$

Dabei ist der gaskinetische Durchmesser des H-Atoms $d_1 = 2\cdot14$[2]), der Durchmesser des H_2-Moleküls $2\cdot3\cdot10^{-8}$ cm[3]), m_1 und m_2 das Atomgewicht bzw. das Molekulargewicht des Wasserstoffs, $R = 0\cdot8313\cdot10^8$ erg/Grad und T die absolute Temperatur. Setzen wir diese Zahlen in obige Formel ein, so erhalten wir für den Ausdruck

$$2\cdot\sqrt{2\pi}\,\frac{(d_1+d_2)^2}{4}\sqrt{\frac{(m_1+m_2)}{m_1\cdot m_2}R} = 2\cdot64\cdot10^{-11}.$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt:

$$-\frac{dpz_2}{dt} = e^{-\frac{Q}{RT}}\cdot2\cdot64\cdot10^{-11}\sqrt{T}\cdot z_1 z_2\cdot\left(p-\frac{1}{4}\right) \tag{13}$$

(p bedeutet die prozentische Parawasserstoffkonzentration, Q die Aktivierungswärme). Aus der integrierten Form der Reaktionsgleichung

$$p-\frac{1}{4} = \left(p_0-\frac{1}{4}\right)e^{-2\cdot64\cdot10^{-11}\cdot\sqrt{T}\cdot z_1\cdot e^{-\frac{Q}{RT}}\cdot t} \tag{14}$$

(p_0 = Anfangskonzentration) lässt sich Q berechnen.

Laut Fig. 5 sinkt bei 873° abs. und 400 mm Hg-Druck in $t = 960$ sec die Parawasserstoffkonzentration vom Anfangswert $p_0 = 0\cdot48$ auf $p = 0\cdot368$. Die Zahl der H-Atome beträgt in Kubikzentimeter $z_1 = 10^{8\cdot558}$ (statistisch berechnet). Setzt man diese Werte in Gleichung (14) ein, so erhält man als Aktivierungswärme $Q = 10300$ cal. In ähnlicher Weise lässt sich die Aktivierungswärme auch bei anderen Temperaturen zu rund 11000 cal berechnen.

Es ist deutlich erkennbar, dass man auch auf diese völlig unabhängige Weise das Ergebnis erhält, dass die Reaktion $H_2^p + H \rightleftarrows H + H_2^o$ eine geringe Aktivierungswärme besitzt. Die Diskrepanz zwischen den Aktivierungswärmen 4200 (aus dem Temperaturkoeffizienten berechnet) und 11000 cal (aus der Stossausbeute berechnet) ist nicht gross, wenn man bedenkt, dass der Hauptanteil des Temperatur-

[1]) K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme (Müller-Pouillets Lehrbuch) S. 47. [2]) P. Harteck, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 98. 1928. [3]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl. S. 121.

koeffizienten durch das Anwachsen der H-Atomkonzentration bewirkt wird. Die Aktivierungswärme hat nur einen geringen Einfluss auf die Beschleunigung der Reaktion bei Temperaturerhöhung. Z. B. steigt die Reaktionsgeschwindigkeit in der Nähe von 900° abs. bei einer Temperaturerhöhung von 50° infolge der Anreicherung der H-Atome auf das 5fache, während die Aktivierungswärme nur einen Geschwindigkeitszuwachs von 30% hervorruft.

5. Zusammenfassung.

1. Es wird nachgewiesen, dass die Umwandlung von Parawasserstoff in reinen Quarzgefässen in homogener Gasphase verläuft.

2. Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit deutet auf eine Reaktion von der anderthalbten Ordnung.

3. Es wird der Reaktionsmechanismus $H_2^p + H \rightleftarrows H + H_2^o$ vorgeschlagen. Danach erfolgt die Umwandlung bei einem erfolgreichen Zusammenstoss von einem H_2-Molekül mit einem H-Atom, welches thermischen Ursprungs ist. Der Mechanismus kann als Substitutionsreaktion aufgefasst werden, wobei ein freies H-Atom mit einem gebundenen ausgetauscht wird und sich Para- und Orthomolekülen im Gleichgewichtsverhältnis 1:3 bilden. Bei einem solchen Prozess darf nach der Quantenmechanik eine Umwandlung geschehen, da die Symmetrie des gesamten Zustandes erhalten bleibt

4. Sowohl die Temperaturabhängigkeit wie der absolute Wert der Geschwindigkeit liefern eine geringe Aktivierungswärme für diese Substitutionsreaktion. Im ersten Falle berechnet sie sich zu 4200, im zweiten zu 11000 cal.

5. Die Beschleunigung der Umwandlung bei Temperatursteigerung wird in erster Linie durch die Anreicherung der H-Atome hervorgerufen. Die Aktivierungswärme hat nur einen kleinen Einfluss auf die Beschleunigung der Reaktion.

Es ist mir ein Bedürfnis, Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer und Herrn Dr. P. Harteck für die vielseitigen Anregungen und das grosse Interesse, das sie meiner Arbeit stets entgegenbrachten, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Die Elektronenanordnung in den häufigsten organischen Bindungen.

Von

Manfred Dunkel.

(Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 9. 30.)

Es wird durch Vergleich mit der Erfahrung untersucht, ob sich auf Grund der neueren Arbeiten über den Molekülbau einfacher Verbindungen Aussagen über den Aufbau komplizierter organischer Moleküle machen lassen.

Die Polarisierbarkeit von Atomen und damit ihre räumliche Anordnung im Molekül wird mit der Elektronenstruktur in Zusammenhang gebracht.

Für die einzelnen organischen Bindungen werden die wahrscheinlichsten Elektronenanordnungen angegeben.

Die gegenseitige Beeinflussung mehrerer Bindungen wird in erster Näherung untersucht. Die Erscheinungen der semipolaren Bindung, der kumulierten und konjugierten Doppelbindung lassen sich in Übereinstimmung mit der Erfahrung deuten. Der Aufbau des Benzols und des Cyclooctotetraens wird im Anschluss hieran kurz gestreift.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat E. Hückel[1]) in sehr überzeugender Weise gezeigt, dass die Aufhebung der freien Drehbarkeit von Substituenten um eine Doppelbindung auf die nicht axialsymmetrische Verteilung gewisser Elektronenzustände um die $C=C$-Bindung zurückzuführen ist. Gleichzeitig mit ihm[2]), aber auf einem anderen Wege war der Verfasser zu dem Ergebnis gelangt, dass derartige nicht axialsymmetrische Elektronenzustände in einer Reihe von Bindungen, darunter auch der Äthylendoppelbindung auftreten.

Bei beiden Ableitungen handelt es sich nicht um exakte Beweise, aber es sei hier betont, dass selbst wenn die Ableitungen im einzelnen zur Diskussion Veranlassung geben sollten, doch das Ergebnis einer nicht axialsymmetrischen Anordnung gewisser Elektronen um einzelne Bindungen in komplizierteren Atomen bestehen bleiben dürfte[3]).

[1]) E. Hückel, Z. Physik **60**, 423. 1930. [2]) M. Dunkel, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 81. 1930. [3]) Auch in der vorliegenden Arbeit können keine exakten Beweise geführt werden, da hierzu weder das experimentelle Material, noch das theoretische Werkzeug vorhanden ist.

HÜCKEL bezeichnet Elektronenzustände in mehratomigen Molekülen, die nicht eindeutig einem Atom zuzuordnen sind und axialsymmetrisch um eine Kernverbindung liegen, jedoch wegen der Störung durch entferntere Ladungen von der Verteilung in zweiatomigen Molekülen abweichen mit $[\sigma]$. Nicht axialsymmetrische Zustände heissen $[\pi]$, während der Verfasser sie als σ und σ_{π} unterschied.

Da für eine genauere Kennzeichnung häufig den Elektronen Unterindices zuzufügen sind, scheint uns für weitere Betrachtungen die HÜCKELsche Terminologie die glücklichere zu sein.

Die $[\pi]$-Elektronen besitzen eine Knotenebene, in der die Kernverbindungslinie z. B. der $C{=}C$-Bindung liegt. Ohne Substituenten ist die Ebene willkürlich im Raum gelagert, nach Zufügung der Substituenten muss sich der Knoten infolge der neu auftretenden Störung entweder in die Ebene der Störung oder senkrecht hierzu einstellen. Je nachdem wird die Funktion als ungerade oder gerade in ihrer Symmetrie zur Störungsebene bezeichnet.

Die Grösse der Aufspaltung, also die Differenz der Eigenwerte $E_g - E_u$ hängt von der Grösse der Störung ab, die in nullter Näherung $\int s \Psi^2 d\tau$ ist.

Wir schliessen uns für die weiteren Betrachtungen auch darin HÜCKEL an, dass wir der Einheitlichkeit wegen die ungerade Funktion als den tieferen Term betrachten, da wesentlich für die Ergebnisse die unsymmetrische Anordnung und nicht die Frage gerade oder ungerade ist.

Im folgenden soll, unter Beschränkung auf die einfachsten Bindungen der organischen Chemie, untersucht werden, ob beim gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse die LEWIS-LANGMUIRsche Oktetttheorie bereits durch eine weitergehende Detaillierung der einzelnen Elektronenzustände ergänzt werden kann und ob bei der eingehenderen Beschreibung Ergebnisse gewonnen werden können, die die Oktetttheorie noch nicht liefern konnte. Wir werden versuchen, die räumliche Anordnung der Substituenten um ein Zentralatom, dessen Polarisierbarkeit, sowie Tautomerieerscheinungen mit der Elektronenstruktur in Zusammenhang zu bringen[1]). Der Versuch einer derartigen Charak-

[1]) Der Grundgedanke der Oktett-Theorie, dass sich nicht mehr Elektronen um ein gebundenes Atom befinden dürfen, als Bahnen in der Aussenschale seines isolierten Grundzustandes vorhanden sind, kann folgendermassen begründet werden.

Das PAULI-Prinzip verlangt, dass in einem stabilen System nur Zustände vorkommen, die in dem ganzen Gebiet, in dem sie merkliche Ladungsdichten haben,

terisierung der einzelnen Bindungen schien uns schon darum von Bedeutung, weil festgestellt werden konnte, ob unsere jetzige Kenntnis der Elektronenzustände bereits ausreichte zu einer qualitativen Beschreibung oder ob etwa sich ein Widerspruch mit der Erfahrung ergäbe. Andererseits ist die gebotene Beschränkung auf eine qualitative Darstellung zunächst für die Behandlung der einfachsten Probleme der organischen Chemie durchaus hinreichend und kann auch erst vertieft werden, wenn mehr quantitatives experimentelles Material über die energetischen Verhältnisse in den einzelnen organischen Verbindungen vorliegt.

Wir werden in der vorliegenden Veröffentlichung absehen von einer Diskussion von Polarisations- (Dispersions- und Induktions)-Effekten zwischen entfernteren Bindungen, obwohl diese Effekte für die konjugierte Doppelbindung, das Benzolproblem, und überhaupt bei Betrachtung der feineren Wechselwirkung zwischen Substituenten in organischen Molekülen eine wichtige Rolle spielen werden. Es ist sehr gut möglich, dass die von uns behandelten Effekte erster Ordnung durch die zweite Näherung zum Teil grundlegend modifiziert werden.

Bei den komplizierten Molekülen der organischen Chemie lassen uns die spektroskopischen Erfahrungen, aus denen die Grundlagen für die Ordnung der Elektronenstruktur von zweiatomigen Molekülen gewonnen wurden, im Stich. Wir werden daher versuchen, ob wir die Elektronenzustände in grösseren Molekülen unter der stillschweigenden Annahme ermitteln können, dass auch beim Zusammenführen vieler Atome zu einer Molekel die gleichen Regeln gelten wie bei zweiatomigen Molekülen. Eine Berechtigung für diese Annahme leiten wir daraus ab, dass wir gewisse Erscheinungen bestimmten Zuständen zuordnen

auf allen anderen Zuständen orthogonal sind. Nun nähert sich die Eigenfunktion im gestörten Zustand, also z. B. im Molekül, mit zunehmender Annäherung an den Kern eines Atoms wegen des immer stärkeren Überwiegens des von diesem Kern herrührenden Potentials asymptotisch der ungestörten Funktion. In der Umgebung des Kerns können daher nicht mehr orthogonale Elektronenzustände vorhanden sein als im isolierten Atom bzw. dem entsprechenden negativen Ion. Da in der Umgebung des Kerns ferner stets eine erhebliche Ladungsdichte der einzelnen Zustände vorhanden ist, so bedeutet dies weiter, dass auch bei starker Störung überhaupt nicht mehr Zustände vorkommen können. Wir führen also durch eine konsequente Beibehaltung des Gedankens der Oktett-Theorie keine neue Hypothese ein, die etwa eine in der Wellenmechanik nicht enthaltene Aussage bedeutete.

können, d. h. sie treten immer dort auf, wo wir die betreffenden Zustände annehmen.

Eine solche Erscheinung ist die Herstellung einer Vorzugsebene für die Lagerung von Substituenten bei Anwesenheit von $[\pi]$-Elektronen im Molekül (HÜCKEL). Eine weitere ist die Polarisierbarkeit von Atomen, für die wir bestimmte Elektronenzustände verantwortlich machen möchten.

Polarisierbarkeit.

Für die Struktur von Ionenverbindungen ist die Bedeutung der Polarisierbarkeit des Zentralions für die räumliche Anordnung der Molekel von HEISENBERG[1]) und HUND[2]) rechnerisch untersucht und an den Beispielen des Wassers, des Ammoniaks usw. numerisch ausgewertet worden. Da es uns nicht auf die Ermittlung der Eigenfrequenzen ankommt, können wir nach dem Vorgang von DEBYE[3]) die Rechnung vereinfachen und z. B. das Wassermolekül aus starren H^+- und O^{--}-Ionen aufgebaut denken.

Dann wird seine Energie

$$u = -\frac{4e^2}{a} + \frac{e^2}{s} - \frac{\alpha}{2}\left(2\frac{e}{a^2}\cos\vartheta\right)^2.$$

$$a = \text{Abstand } O-H$$
$$s = \quad ,, \quad H-H.$$

Das Glied $-\frac{4e^2}{a}$ gibt die Anziehung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff. Das Glied $\frac{e^2}{s}$ rührt von der Abstossung zwischen den H^+-Ionen her.

In dem letzten Ausdruck auf der rechten Seite ist das wichtigste Glied α, das dem Zentralion durch ein homogenes Feld von der Stärke 1 induzierte elektrische Moment[4]).

Bestände das Glied $\frac{e^2}{s}$ nicht, so wäre die stabilste Lage die Anordnung beider H^+-Ionen auf einer Seite des O^{--}-Ions. Wäre α zu vernachlässigen, so würde das Molekül eine gestreckte Form annehmen.

---

[1]) W. HEISENBERG, Z. Physik **26**, 196. 1924. [2]) F. HUND, Z. Physik **31**, 81. 1925. **32**, 1. 1925. [3]) P. DEBYE, Polare Moleküle, S. 81. Leipzig 1929.

[4]) $\alpha = \frac{3}{4\pi N}\,\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}$.

Normalerweise erhält man eine Gleichgewichtsbedingung, aus der hervorgeht, dass eine gestreckte Form nur dann möglich ist, wenn $\frac{\alpha}{a^3} < \frac{1}{8}$ ist. In allen anderen Fällen (analog auch bei drei- und mehratomigen Molekülen) erfolgt eine Anordnung von weniger hoher Symmetrie (gewinkelt oder Pyramide).

Die DEBYEsche Betrachtungsweise ist schon bei Ionenmolekülen eine sehr grobe Näherung, da sie nicht berücksichtigt, dass α und a^3 ungefähr das gleiche Volumen haben; trotzdem aber gibt sie qualitativ ohne Zweifel ein richtiges Bild. Für Atomverbindungen ist erst recht keine Rechnung möglich. Wir können uns aber am oben erwähnten Beispiel klarmachen, dass kein grundlegender Unterschied besteht, solange keine erheblichen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten auftreten.

An Stelle von $\frac{e^2}{a}$ tritt die wellenmechanische Gleichung für homöopolare Bindung. Bestehen in Richtung der Kernverbindungslinien Dipole, so tritt deren Abstossung an Stelle von $\frac{e^2}{s}$. Sie nimmt also für grössere Entfernungen schneller ab. Dafür wird auf der anderen Seite auch das Glied mit α kleiner, da es nicht mehr von e^2 abhängt. Sind die Substituenten selbst polarisierbar, so können allerdings zwischen ihnen Wechselwirkungen von der Grössenordnung des Polarisationseffektes am Zentralatom auftreten.

Im Prinzip wird aber auch in Atommolekülen die Polarisierbarkeit des Zentralatoms wesentlich sein für die Molekülstruktur und wir können aus einer experimentell (Kristallstruktur, Dipolmoment, optische Aktivität) festgestellten unsymmetrischen Anordnung auf eine starke Polarisierbarkeit des Zentralatoms schliessen, sofern die Wechselwirkung zwischen den Substituenten nicht zu gross ist. Leicht polarisierbare Elektronenzustände, also solche, die infolge der Abschirmung des Kerns durch die Innenelektronen sehr hoch liegen, sind besonders die $[\pi]$-Zustände und bei den Atomen der 4. bis 8. Vertikalreihe des periodischen Systems teilweise die (s)-Bahnen[1]. Wir möchten daher bei allen Atomen mit $[\pi]$- und unter Umständen auch mit (s)-Bahnen eine unsymmetrische Anordnung von Substituenten erwarten.

[1]) Vgl. M. DUNKEL, loc. cit.

Es handelt sich hierbei im wesentlichen um:

$$-\overset{|}{N}- \quad \text{mit } (2\,s)^2\text{-Elektronen}$$
$$-O- \quad \text{mit } (2\,s)^2\ [\pi]^2\text{-Elektronen},$$

dagegen nicht C^{IV} und N^{V}, die nur $[\sigma]$-Aussenelektronen tragen.

Weiter ist Polarisierbarkeit bei doppelten und dreifachen Bindungen zu erwarten, die $[\pi]$-Elektronen tragen. In vielen Fällen tritt sie jedoch nicht in Erscheinung, da der Abstand der störenden Ladung von dem Maximum ihrer Ladungsdichte zu gross ist[1]) und es resultiert das gestreckte Acetylen- bzw. das symmetrische Äthylenmolekül. Wenn aber infolge starker Störung durch andere Ladungen eine Verschiebung des Maximums der Ladungsdichte erfolgt, lässt sich (vgl. S. 447 ff.) auch bei der Doppelbindung eine unsymmetrische Anordnung von Substituenten nachweisen.

Auch Cl mit $(2\,s)^2\,[\pi]^4$ ist stark polarisierbar, doch spielen die Halogene stereochemisch keine Rolle, da sie nur einen Substituenten tragen können.

Von schwereren Atomen sind S^{II} und S^{IV}, sowie P^{III} starr polarisierbar (Dipolmomente bei H_2S, SO_2, PH_3), dagegen nicht P^{V} und S^{VI}[2]).

Zu den bereits oben erwähnten Mitteln für die Feststellung einer unsymmetrischen Anordnung von Atomen in Molekülen kommt noch die Abhängigkeit der Atomrefraktion des Zentralatoms von den Substituenten. Fajans und Knorr[3]) haben die Atomrefraktionen auf die rationelleren Elektronenrefraktionen umgerechnet. Aber auch mit diesen gelingt es nicht, die verschiedenen Inkremente O'', $O<$ und O', sowie die vielen verschiedenen Stickstoffäquivalente durch wenige Elektroneninkremente zu ersetzen. Wären die Refraktionsdaten am Sauerstoff und Stickstoff additiv aus Elektronenäquivalenten zusammengesetzt, so könnte man hoffen, in der Reihe

$$H—O—H \quad C—O—H \quad C—O—C, \text{ sowie}$$
$$H_2—N—H \quad H_2—N—C \quad H—N—C_2 \quad C—N—C_2$$

die Einzelinkremente für die Bindungen zu ermitteln. Tatsächlich nehmen aber die Änderungen für den Ersatz einer $O—H$- oder $N—H$-Bindung durch $O—C$ oder $N—C$ mit zunehmender Häufung von

[1]) 1·9 bis 2·2 Å bei der normalen Äthylendoppelbildung. [2]) Die Dipolmomente von anorganischen Verbindungen mit derartigen Zentralatomen sind leider nur in den seltensten Fällen untersucht. [3]) K. Fajans und C. A. Knorr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 249. 1926.

C-Atomen ab, wie die Tabelle 1 zeigt, die eine leichte Umschreibung der Anordnung bei FAJANS und KNORR ist.

Tabelle 1.

Verb.	Oktett-refrak-tion	Elektronenstruktur	Δ	Dipol-moment
HOH	3·757	$[\sigma]_{OH}^{2+2} + (s)_O^2 + [\pi]_O^2$	—	1·87
COH	3·229	$[\sigma]_{OH}^2 + (s)_O^2 + [\pi]_O^2 + [\sigma]_{OC}^2$	0·528	1·63
COC	2·852	$(s)_O^2 + [\pi]_O^2 + [\sigma]_{OC}^{2+2}$	0·377	1·0—1·2
H_2NH	5·663	$[\sigma]_{NH}^{2+2+2} + (s)_N^2$		1·48
H_2NC	5·126	$[\sigma]_{NH}^{2+2} + (s)_N^2 + [\sigma]_{NC}^2$	0·487	1·3
HNC_2	4·811	$[\sigma]_{NH}^2 + (s)_N^2 + [\sigma]_{NC}^{2+2}$	0·315	0·9—1·1
CNC_2	4·653	$(s)_N^2 + [\sigma]_{NC}^{2+2+2}$	0·168	0·8

Der Gang von Δ ist zu deuten als Änderung der Polarisierbarkeit der (s)- und $[\pi]$-Elektronen mit Änderung der Substituenten sowie der Kernabstände. Parallel mit der Zunahme der Polarisierbarkeit der (s)- bzw. $[\pi]$-Elektronen geht eine Abnahme der Grösse des festen Dipols, so dass eine Zunahme der induzierbaren Polarität auf Kosten der starren erfolgt.

Hierüber hinaus möchten wir annehmen, dass sich eine durch Polarisierbarkeit des Zentralatoms bedingte unsymmetrische Anordnung stets durch Anomalien in den Refraktionsinkrementen geltend macht.

Reichweite der Kräfte.

Durch die Elektronenstruktur wird also nicht nur die Energie bei der adiabatischen Trennung, die Dissoziationsarbeit, sondern auch die räumliche Anordnung von Atomen um ein Zentralatom bestimmt[1]).

Die Spaltarbeit einer Bindung in einem komplizierten Molekül hängt natürlich nicht allein von den Elektronen ab, die als typisch für die betreffende Bindung zu bezeichnen sind, sondern auch Elektronen in grösserer Entfernung spielen eine Rolle. Doch ist die empirische Erfahrung der organischen Chemie, dass sich wichtige physikalische Konstanten, wie die Verbrennungswärme, Molrefraktion usw., aus einzelnen Bindungsinkrementen in erster Näherung additiv zusammen-

[1]) Solange die Abstossungskräfte zwischen den Substituenten keine erhebliche Rolle spielen.

setzen lassen, in Übereinstimmung mit dem quantenmechanischen Resultat, dass die Resonanzkräfte mit $e^{-\frac{x}{a}}$, also sehr schnell abklingen, und in den organischen Molekülen stets abgeschlossene Schalen vorliegen dürften.

Es ist also in einem komplizierten Molekül zu berücksichtigen, dass zwischen 2 Atomen die Ladungsdichte von Elektronen aus benachbarten Bindungen noch endlich ist, Elektronen aber, die weiter als etwa 3 Å von der ersten Bindung entfernt den Schwerpunkt ihrer Ladungsdichte haben, spielen für die Bahnimpulse keine Rolle mehr.

Dagegen sind zwischen entfernteren Elektronen noch erhebliche Störungen von höherer Ordnung zu erwarten, namentlich wenn es sich um einen Zustand von niedriger elektrischer Symmetrie handelt ([π]-Elektronen mit Quadrupolmoment); doch werden wir diese Wechselwirkung als zur Zeit noch zu wenig geklärt in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigen.

Elektronenkonfiguration organischer Bindungen.

Die Aussenelektronen der häufigsten organischen Radikale und Bindungen befinden sich in folgenden Zuständen[1]).

Tabelle 2.

R_3C-Cl		
$[\sigma]^{2+2+2}_{RC}[\sigma]^2_{CCl}(s)^2_{Cl}[\pi]^1_{Cl}$		
R_3C-OR	$R_2C=O$	
$[\sigma]^{2+2+2}_{RC}[\sigma]^2_{CO}(s)^2_O[\pi]^2_O[\sigma]^2_{OR}$	$[\sigma]^{2+2}_{RC}[\sigma]^2_{CO}[\pi]^1_{CO}(s)^2_O$	
R_3C-NR_2	$R_2C=NR$	$R\cdot C\equiv N$
$[\sigma]^{2+2+2}_{RC}[\sigma]^2_{CN}(s)^2_N[\sigma]^{2+2}_{NR}$	$[\sigma]^{2+2}_{RC}[\sigma]^2_{CN}[\pi]^2_{CN}(s)^2_N[\sigma]^2_{NR}$	$[\sigma]^2_{RC}[\sigma]^2_{CN}[\pi]^1_{CN}(s)^2_N$
R_3C-CR_3	$R_2C=CR_2$	$RC\equiv CR$
$[\sigma]^{2+2+2}_{RC}[\sigma]^2_{CC}[\sigma]^{2+2+2}_{CR}$	$[\sigma]^{2+2}_{RC}[\sigma]^2_{CC}[\pi]^2_{CC}[\sigma]^{2+2}_{CR}$	$[\sigma]^2_{RC}[\sigma]^2_{CC}[\pi]^1_{CC}[\sigma]^2_{CR}$
$RN=NR$	$R-N=O$	$R-N{<}^{O}_{O}$
$[\sigma]^2_{RN}(s)^2_N[\sigma]^2_{NN}[\pi]^2_{NN}(s)^2_N[\sigma]^2_{NR}$	$[\sigma]^2_{RN}(s)^2_N[\sigma]^2_{NO}[\pi]^1_{NO}(s)^2_O$	$[\sigma]^2_{RN}[\sigma]^{2+2}_{NO}[\pi]^{1+1}_{NO}(s)^{2+2}_O$

In allen diesen Verbindungen ist die Einstellung der [π]-Zustände durch die Störungen von seiten der Substituenten bestimmt.

Acetylene und Nitrile.

Sind vier [π]-Elektronen vorhanden, so ist die gegenseitige Störung am geringsten, wenn sie sich in zwei Zuständen befinden, deren Knoten

[1]) Vgl. M. Dunkel, loc. cit., und die Diskussion auf S. 441 bis S. 446.

aufeinander senkrecht stehen, so dass ein axialsymmetrischer Zustand hergestellt wird. Dies ist auch ohne Rechnung einzusehen, da dann die Dichte des einen Zustandes dort am grössten ist, wo die des anderen ihre niedrigsten Werte hat. Infolgedessen verschwinden in der Störung nullter Näherung[1])

$$\int \frac{e^2}{r_{ug}} \Psi_u^2 \Psi_g^2 \, d\tau$$

die Beiträge für kleine r_{ug}.

Die beiden Zustände sind miteinander entartet, wenn die Substituenten axialsymmetrisch in Richtung der Kernverbindungslinie liegen, d. h. wenn an jeder Seite der Bindung höchstens ein Substituent sitzt, der keine erhebliche Störung bedingt, wie im $R-C\equiv N$ und $RC\equiv CR$. Der Gesamtdrehimpuls ist nach der experimentellen Erfahrung 0 in Analogie zu zweiatomigen Molekülen wie N_2 oder CO.

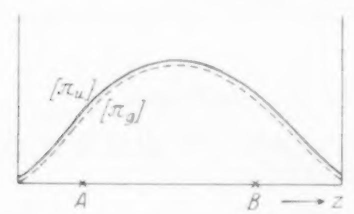


Fig. 1. $R \cdot C \equiv C \cdot R$. Keine Aufspaltung, keine Polarisation.

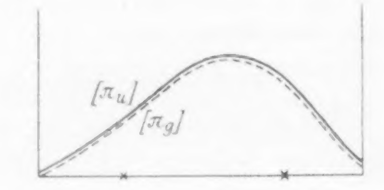


Fig. 2. $R \cdot C \equiv N$. Keine Aufspaltung, Polarisation.

Schematische Darstellung der Verteilung der mittleren Ladungsdichte von $[\pi]$-Elektronen längs der Kernverbindungslinie z.

Unter Aufrechterhalten der Entartung ist beim $R-C\equiv N$, wegen der Verschiedenheit der Kerne, das Maximum der Ladungsdichte nach dem N-Atom verschoben, so dass die $C\equiv N$-Bindung ausserdem noch ein elektrisches Moment erhält (vgl. Fig. 1 und 2).

Hierher gehören auch die Isonitrile, die ein gesättigtes Molekül nur bilden können, wenn der Stickstoff angeregt ist, und der Kohlenstoff sich im Grundzustand befindet:

$$R-N\equiv C \quad [\sigma]^2_{RN} [\sigma]^2_{NC} [\pi]^4_{NC} (s)^2_C . \qquad \text{(I)}$$

[1]) Hier und im folgenden wird immer nur der Teil des Störungsintegrals behandelt, der die Abstossung zwischen den $[\pi]$-Elektronen angibt.

Da wir die Atomabstände als gegeben betrachten, können wir annehmen, dass die aus der Abstossung der Atomrümpfe und der Anziehung zwischen Elektron und Atomrumpf resultierenden, absolut genommen sehr erheblichen Energien für die von uns betrachteten Eigenwertdifferenzen eine geringere Rolle spielen.

Demgegenüber befänden sich bei der Struktur:

$$R-N{=}C \quad [\sigma]^2_{RN}(s)^2_N[\sigma]^2_{NC}[\pi]^4_{NC} \qquad \text{(II)}$$

mit normalem Stickstoff und angeregtem Kohlenstoff in der Umgebung des letzteren nur sechs Elektronen.

Man hätte demnach die Isonitrile als N-Analoge des Kohlenoxyds aufzufassen, bei denen die $(s)^2$-Elektronen des Sauerstoffs als $[\sigma]^2$-Elektronen zur Bindung von R verwendet worden sind[1]).

Ketone und Diazoverbindungen.

Trägt die Gruppe $[\pi]^4$ zwei Substituenten, so wird die Entartung zwischen den beiden $[\pi]$-Zuständen aufgehoben.

In der Umgebung der Störung liegt der ungerade Zustand tiefer, der gerade höher als der ungestörte Zustand, da in Gebieten niedrigen Potentials eine kleinere bzw. grössere Elektronendichte herrscht als im ungestörten System.

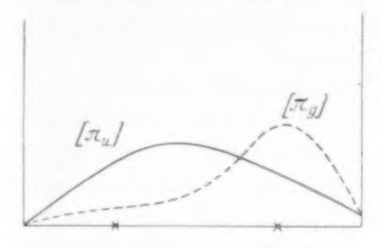


Fig. 3. $R_2N{\equiv}N$. Aufspaltung, keine Polarisation.

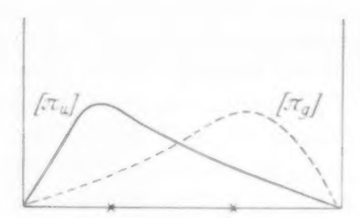


Fig. 4. $R_2C{=}O$. Aufspaltung und Polarisation.

Infolgedessen wird in der Funktion $\Psi(r, z, \varphi)$ (z=Richtung der Kernverbindungslinie) die potentielle Energie der beiden Zustände in verschiedener Weise von z abhängig. Das Maximum der Ladungsdichte des ungeraden Zustandes verschiebt sich nach der Seite der Störung, das Maximum der geraden Funktion rückt von ihr fort. An sich erfolgt also beim geraden Zustand infolge der grossen Entfernung der Störung keine direkte Einstellung. Diese wird erst durch die ungerade Funktion vermittelt, deren Ladungsdichte auch in grösserer Entfernung von der Störung noch endlich ist und auf der der gerade Elektronenzustand senkrecht steht.

---

[1]) Zwischen den beiden Formeln könnte auf optischem Wege entschieden werden, da I gestreckt, II gewinkelt sein dürfte. Aus denselben Gründen wie II fällt auch ein Molekül mit normalem Stickstoff und normalem Kohlenstoff aus. Unter II läge überdies wahrscheinlich ein paramagnetischer Zustand mit

$$[\sigma]^2(s)^2[\sigma]^2[\pi]^{2+1}(s)_C.$$

Über die relative Termhöhe der beiden Zustände kann nichts ausgesagt werden. Es ist sehr wohl möglich, dass nach erfolgter räumlicher Aufspaltung der gerade Zustand unter den ungeraden rückt.

Zu dieser Aufspaltung kann weiter noch die Polarisation in Richtung der Kernverbindungslinie treten (Fig. 3 und 4).

Die Polarisation kann so sehr überwiegen, dass im Gebiete des einen Kerns überhaupt keine merkliche Dichte von $[\pi]$-Elektronen ist. Dann rücken die $[\pi]$-Zustände wieder zusammen und es resultiert die $C-Cl$-Bindung, in der keine Anzeichen für eine Bevorzugung gewisser Lagen der Substituenten bekannt sind.

Äthylen-, Azo-, Oximbindung usw.

Befinden sich an einer Bindung, die mindestens an einer Seite zwei Substituenten trägt, $[\pi]^2$-Elektronen, so nehmen sie den tieferen ungeraden Zustand ein, wobei wieder, je nach der Verteilung der Ladung auf die Kerne, gleichzeitig Polarisation in Richtung der Kernverbindungslinie auftreten kann (Fig. 5 und 6).



Fig. 5. Aufspaltung ohne Polarisation. $R_2C{=}CR_2$.

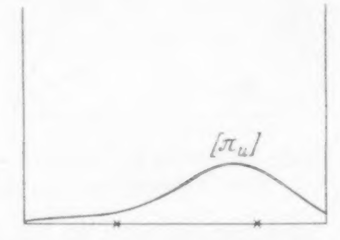


Fig. 6. Aufspaltung und Polarisation. $R_2C{=}NR$.

Bei sehr starker Polarisation wie im $R-OH$ brauchen wir schliesslich wieder nur in Ausnahmefällen mit einer bestimmten Einstellung der Knotenebene zur Symmetrieebene zu rechnen. Die Aufspaltung wird wieder gering.

Die Anordnung $[\pi]^2$ zeichnet sich vor allen anderen Elektronenanordnungen, die in organischen Molekülen vorkommen, durch ihre niedrige elektrische Symmetrie aus. Infolgedessen ist in mittleren Abständen (3 bis 6 Å) eine sehr lebhafte Wechselwirkung zweiter Ordnung auch mit anderen abgeschlossenen Schalen zu erwarten. Im Einklang hiermit steht die experimentelle Erfahrung, dass Doppelbindungen besonders empfindlich gegen Änderung der Substitionsverhältnisse

in ihrer Umgebung sind, und Wechselwirkungen auch zwischen entfernten Radikalen vermitteln. Doch möchten wir im gegenwärtigen Zeitpunkt keine weitergehenden Schlüsse versuchen.

Nitrosoverbindungen.

In der Nitrosogruppe findet infolge der unsymmetrischen Anordnung des Substituenten am Stickstoff wieder Aufhebung der Entartung der $[\pi]$-Elektronen statt. Die Elektronen dürften wie in der CO-Gruppe angeordnet sein, d. h. die $[\pi_g]$-Elektronen haben im Bereich des N bzw. C bereits eine so geringe Ladungsdichte, dass man sie praktisch dem O allein zuordnen kann. Eine andere Anordnung wäre auch nicht mit der Oktetttheorie und damit mit dem PAULI-Prinzip verträglich.

Nitroverbindungen.

In der Nitrogruppe sind $[\pi]^{4+4}$-Elektronen vorhanden. In ähnlicher Weise wie bei der $C=O$-Doppelbindung wird jetzt die potentielle Energie der $[\pi_u]$-Elektronen abhängig von z. Wenn Elektron 1 und 2 sich in der Bindung a befinden, 3 und 4 in der Bindung b, wobei 1 und 3 bzw. 2 und 4 gleichen Spin haben, so ist es nach dem PAULI-Prinzip nicht möglich, dass 1 und 3 bzw. 2 und 4 in den gleichen Gebieten merkliche Ladungsdichten haben. Es können sich daher nur 1 und 2 oder 4 (bzw. 2 und 3 oder 1 usw) in der Umgebung des Stickstoffs befinden. Das Maximum der Ladungsdichte der beiden anderen Elektronen ist aber so weit zum Sauerstoff verschoben, dass sie praktisch diesem allein zugerechnet werden können.

Je nach der Verteilung der Elektronen sind folgende Zustände möglich, wobei stets die Zustände in 1 und 3 sowie in 2 und 4 entartet sind:

$[\pi(1)]_O\,[\pi(2)\pi(3)]_{NO}[\pi(4)]_O$ symmetrisch zum N,

$[\pi(1)\pi(2)]_{NO}[\pi(3)\pi(4)]_O$ unsymmetrisch zum N.

Jede andere Verteilung bedingt eine unvollständige Schale an einem Atom und damit entweder Paramagnetismus oder Instabilität im Sinne des Chemikers.

Man überzeugt sich leicht, dass die symmetrische Anordnung die tiefere sein dürfte, da hier das Integral $\int \frac{e^2}{r_{14}} \psi_{14} d\tau$ fortfällt[1]), während alle anderen Störungsintegrale ungefähr genau so gross wie bei der

[1]) $\psi_{14} = \frac{1}{N}\left(\psi(1)\varphi(4) + \varphi(1)\psi(4)\right)$.

unsymmetrischen Anordnung bleiben. Die Chemiker pflegen diese Elektronenstruktur als semipolar zu bezeichnen, um der Asymmetrie der Ladungsverteilung Rechnung zu tragen.

Demnach wäre die bequemste Formulierung der $R-N\langle{}^{O}_{O}$-Gruppe:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad [\sigma]^2_{NO}\;\; [\pi_u]_O (s)^2_O [\pi_g]^2_O \\
[\sigma]^2_{RN} [\pi_u]^2_{NO} \\
\qquad\quad [\sigma]^2_{NO}\;\; [\pi_u]_O (s)^2_O [\pi_g]^2_O .
\end{array}
$$

Wechselwirkungen zwischen organischen Bindungen.

a) „Semipolare“ Bindung.

Die charakteristische Eigenschaft der NO_2-Gruppe ist die Häufung von Elektronen um ein Zentralatom, in diesem Falle $[\pi]^{4+4}$. Für die Anordnung $[\pi]^{4+2}$ gibt es unter den organischen Molekülen noch zahlreichere Beispiele, und es ist interessant festzustellen, dass in allen diesen Fällen gemeinsame Erscheinungen beobachtet werden. Folgende Möglichkeiten sind gegeben[1]):

$R_2C=N\langle{}^{R}_{O}$	Nitrone	$R\cdot N=N\langle{}^{R}_{O}$	Azoxyverb.
$R_2C=N\equiv N$	aliph. Diazoverb.	$R\cdot N=N\equiv N$	Azide
$R_2C=C=O$	Ketene	$R\cdot N=C=O$	Isocyanate
I II III			

Hiervon interessieren in erster Linie die Fälle mit nicht axialsymmetrischer Störung, also mit zwei Substituenten am Kohlenstoff, da bei ihnen besondere sterische Eigentümlichkeiten auftreten. In ihrem Aufbau haben alle die $[\pi]$-Elektronenkonfiguration

$$[\pi_u]^2_{\mathrm{I-II}} [\pi_u]^2_{\mathrm{II-III}} [\pi_g]^2_{\mathrm{II-III}} .$$

Infolge der Störung durch die $[\pi_u]_{\mathrm{I-II}}$-Elektronen spalten natürlich auch die $[\pi]_{\mathrm{II-III}}$-Zustände auf[2]). Beim $R_2C=N\langle{}^{R}_{O}$ ist die Anordnung der $[\pi_g]$-Bahnen klar; sie werden fast ganz zum O verschoben sein. Für die restierenden $[\pi_u]$-Elektronen wissen wir weiter, dass analog zur Nitrogruppe nicht mehr als zwei am N sein können, je nachdem die $[\pi]_{\mathrm{I-II}}$ oder die $[\pi]_{\mathrm{II-III}}$-Elektronen, oder in einer symmetrischen Anordnung.

---

[1]) Ferner unbekannt: $R_2C=N\equiv CR$ und $RN=N\equiv CR$. [2]) Der Index u und g soll angeben, ob sie gleiche oder ungleiche Symmetrie mit $[\pi]_{\mathrm{I-II}}$ haben.

Bei den Verbindungen $R_2C{=}N{\equiv}N$ und $R_2C{=}C{=}O$ werden die $[\pi_g]_{\mathrm{II}-\mathrm{III}}$-Elektronen am II-Atom grössere Dichte haben als die $[\pi_u]_{\mathrm{II}-\mathrm{III}}$-Zustände. Eine Entscheidung aber, ob die $[\pi_u]_{\mathrm{I}-\mathrm{II}}$-Bahnen nach dem C-Atom verschoben sind, können wir ohne weiteres Material nicht geben.

Es liegen aber glücklicherweise bereits die Erfahrungen vor, dass das aci-Nitromethyläthylmethan (I)[1]) und die Diazobernsteinsäureester (II)[2]) optisch aktiv sind

I

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup ONa \\ & C{=}N & \\ C_2H_5 \diagup & & \diagdown O \end{matrix}$$

II

$$\begin{matrix} COOH \diagdown & \\ & C{=}N{\equiv}N. \\ CH_2 \diagup & \\ \diagup & \\ COOH & \end{matrix}$$

In beiden Fällen kommt nur das C-Atom der Doppelbindung als Träger der Asymmetrie in Frage. Eine asymmetrische Anordnung der Substituenten ist zu erwarten, wenn das C-Atom stark polarisierbar ist, d. h. wenn die $[\pi]_{\mathrm{I}-\mathrm{II}}$-Elektronen so weit zum Kohlenstoff verschoben sind, dass das Maximum ihrer Ladungsdichte sich so nahe an den Substituenten befindet, dass $\frac{\alpha}{a^3}$ grösser als der kritische Wert wird. Wir möchten daher annehmen, dass die Struktur der Verbindungen

$$\begin{matrix} & [\sigma]^2_{\mathrm{II}-R} \\ & [\sigma]^{2+2}_{R-\mathrm{I}}\,[\pi_u]^2_{\mathrm{I}}\,[\sigma]^2_{\mathrm{I}-\mathrm{II}}\,[\sigma]^2_{\mathrm{II}-\mathrm{III}}\,[\pi_u]^2_{\mathrm{II}-\mathrm{III}}\,(s)^2_{\mathrm{III}}\,[\pi_g]^2_{\mathrm{III}} \end{matrix}$$

(aci-Nitroparaffin)

bzw. $$— \quad — \quad — \quad [\sigma]^2_{\mathrm{II}-\mathrm{III}}\,[\pi_g]^2_{\mathrm{II}-\mathrm{III}}\,(s)^2_{\mathrm{III}}\,[\pi_u]^2_{\mathrm{II}-\mathrm{III}}$$

(Diazoester)

ist, mit der Reserve, dass die $[\pi_u]$-Elektronen auch symmetrisch zum N gruppiert sein können.

Nach einer optischen Aktivität von Ketenen ist noch nicht gesucht worden. Tritt sie auch hier auf, so möchten wir darin eine starke Stütze für die THIELE-ANGELIsche Formulierung der aliphatischen Diazoverbindungen mit offener Kette sehen[3]). Ferner wäre Aktivität

---

[1]) R. KUHN und H. ALBRECHT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1297. 1927.

[2]) H. M. CHILES und W. A. NOYES, J. Am. chem. Soc. **44**, 1798. 1922.

[3]) Ein negativer Ausfall der Versuche wäre leider kein Beweis dagegen, da die starke Polarisation in der $C{=}O$-Gruppe (S. 443) eventuell die semipolare Bindung zum $C{-}O$ verlagern könnte.

Es wundert auf den ersten Blick, dass Äthylenoxyd und Cyclopropan in der Dreiringstruktur vorkommen, während sie bei den aliphatischen Diazoverbindungen,

bei den *N*-Äthern der Oxime zu erwarten und ganz allgemein bei *S*- und *P*-Verbindungen, die die Konfiguration

$$[\pi]^2_{\mathrm{I-II}}[\pi]^4_{\mathrm{II-III}}$$

besitzen.

Für die molekularen Asymmetrien der Sulfoxyde und der Sulfinsäureester[1]) sind an sich, wie nebenbei bemerkt sei, keine besonderen Annahmen über semipolare Bindung nötig, da schon eine Polarisierbarkeit des S^{IV} zur Erklärung ausreichen würde.

Bei den analogen Stickstoffverbindungen mit drei ungleichen Substituenten ist aber noch nie optische Aktivität beobachtet worden, da der Stickstoff, wie aus den Ammoniakbanden hervorgeht, relativ leicht durch die Ebene der Substituenten schwingt. Es liegt daher die Annahme nahe, dass der Unterschied auch in den Zuständen der am stärksten polarisierbaren Elektronen zum Ausdruck kommt, und zum Unterschied vom Stickstoff in den optisch aktiven Schwefelverbindungen am S^*-Atom $[\pi]$-Elektronen sitzen, die eine besondere Stabilität gegen Verdrehung bewirken.

Bei den Aziden und Isocyanaten (S. 446), die nur einen Substituenten tragen, könnte man vollkommene Axialsymmetrie erwarten, da im Falle einer gestreckten Anordnung des Moleküls die $[\pi]_{\mathrm{I-II}}$-Zustände nicht mehr aufspalten würden. In diesem Falle müssten die Verbindungen in Analogie zum Sauerstoff paramagnetisch sein.

Die Polarisierbarkeit des Stickstoffs macht aber die gestreckte Anordnung unwahrscheinlich, und wir dürfen schliessen, dass die Grundzustände der genannten Moleküle drei verschiedene Trägheitsmomente und optische Hauptachsen haben und diamagnetisch sind.

b) Mehrfache Doppelbindung im Molekül.

(Anordnung $[\pi]^{2+2}$.)

Für die Anordnung der $[\pi]^{2+2}$-Elektronen sind folgende Möglichkeiten für den Grundzustand gegeben:

Die Elektronen 1—4 befinden sich

a) zwischen zwei Atomen.

Anordnung: $[\pi_u]^2[\pi_g]^2$ (Acetylen S. 441),

den Azoxy- und Carbazoxyverbindungen ausgeschlossen wird, obwohl die Komponenten in ihnen stärker polarisierbar sind. Es darf aber nicht vergessen werden, dass der Stickstoff einen Wertigkeitswechsel vornehmen kann und nach M. Dunkel (loc. cit.) bei starker Anregung durch schwere Atome wie *C* und *O* der Grundzustand solcher Moleküle fünfwertigen Stickstoff enthält.

[1]) H. Phillips und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1925**, 2552. **1926**, 2079.

b) zwischen drei Atomen A, B, C.

Anordnung:

α) $[\pi_u]^2_{A-B}[\pi_u]^2_{B-C}$,

β) $[\pi_u]^2_{A-B}[\pi_g]^2_{B-C}$,

γ) $[\pi_u]_A[\pi_u]^2_B[\pi_u]_C$,

δ) $[\pi_u]_A[\pi_u\pi_g]_B[\pi_g]_C$,

ε) $[\pi_u]_A[\pi_g]^2_B[\pi_u]_C$,

c) zwischen vier Atomen A, B, C, D.

Anordnung:

α) $[\pi_u]^2_{A-B}[\pi_u]^2_{C-D}$,

β) $[\pi_u]^2_{A-B}[\pi_g]^2_{C-D}$,

γ) $[\pi_u]_A[\pi_u]_B[\pi_u]_C[\pi_u]_D$ [1]),

δ) $[\pi_u]_A[\pi_u]_B[\pi_g]_C[\pi_g]_D$.

Die Bezeichnungen geben an, ob die $[\pi_g]$- und $[\pi_u]$-Elektronen relativ zueinander die gleiche Symmetrie (u, u) oder entgegengesetzte (u, g) haben. In bezug auf die Substituenten werden sie in allen Fällen ungerade sein.

Für die Entscheidung, welche Anordnung die tiefste ist, bilden wir wieder die Störungsintegrale. Zwischen $b\,\alpha$ und $b\,\beta$ ist leicht zu entscheiden. Wir schreiben für die Eigenfunktion der Bindung $A—B$ mit den Elektronen 1 und 2:

$$\frac{1}{N}(\psi(1)\varphi(2)+\varphi(1)\psi(2))=\Psi_{12}$$

für Bindung $B—C$ analog Φ_{34}. 1 und 3 bzw. 2 und 4 haben gleichen Spin. Dann setzt sich die Eigenwertsstörung in nullter Näherung zusammen:

$$E_\beta = 2E_0 + \varepsilon_{(1,2,3,4)\,\mathrm{I,II}},$$

worin

$$2E_0 = \int \frac{e^2}{r_{12}}\Psi^2_{12}d\tau + \int\frac{e^2}{r_{34}}\Phi^2_{34}d\tau \text{ ist.}$$

$\varepsilon_{(1,2,3,4)\,\mathrm{I,II}}$ ist die Wechselwirkung zwischen den $[\pi]$-Elektronen der beiden Bindungen, sie ist

$$\frac{e^2}{N}\int\left(\frac{1}{r_{13}}+\frac{1}{r_{14}}+\frac{1}{r_{23}}+\frac{1}{r_{24}}\right)(\Psi_{12}\Phi_{34}+\Phi_{12}\Psi_{34}-\Psi_{14}\Phi_{32}-\Phi_{14}\Psi_{32})^2d\tau.$$

$\varepsilon_{(1,2,3,4)}$ ist für $b\,\alpha$ grösser als für $b\,\beta$, da der Gesamtbeitrag des Integrals positiv ist und im Falle $\Psi_u\Phi_g$ die Ψ_u-Zustände die Maximalwerte in denjenigen Azimuten über der Störungsebene haben, in denen die Minimalwerte von Φ_g liegen.

[1]) Bzw. $[\pi_u]^2_{B-C}$.

Zwischen den beiden weiteren Möglichkeiten $b\,\gamma$ und $b\,\delta$ dürfte gleichfalls zugunsten von $b\,\delta$ zu entscheiden sein, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der einfachen Doppelbindung, wo der Term mit $[\pi_u]^2$ unter demjenigen mit $[\pi_u \pi_g]_{as}$ liegt[1]).

Wir müssen nämlich jetzt berücksichtigen, dass zu der Störung zwischen den Elektronen am zweiten Atom auch noch die Wechselwirkung zwischen ihnen und den beiden Aussenelektronen kommt, die jeweils gleichen Spin mit einem der beiden inneren Elektronen haben werden.

In die Eigenwertstörung gehen daher die hieraus resultierenden (allerdings sehr schnell mit der Entfernung kleiner werdenden) Abstossungsintegrale ein. Solange noch merkliche Ladungsdichte von Elektron 1 und 4 in der Umgebung des Atoms B vorhanden ist, wird der Zustand $b\,\gamma$ über $b\,\delta$ liegen. Nur wenn, wie in der Nitrogruppe, die Einstellung des Zustandes $b\,\delta$ aus anderen Gründen (Störung durch den Substituenten am N) wieder höher rückt, wird $b\,\gamma$ unter erheblicher Verschiebung der äusseren Elektronen der stabilere Term sein.

Ob $b\,\beta$ oder $b\,\delta$ tiefer liegen, ist nicht festzustellen, vielleicht besteht zwischen ihnen überhaupt kein Unterschied.

Der Zustand $b\,\delta$ spaltet wegen des Elektronendralls noch auf in

$$[\pi_u][\pi'_u \pi_g][\pi'_g] \quad \text{und} \quad [\pi_u][\pi'_u \pi'_g][\pi_g]$$

(gestrichene bzw. ungestrichene Elektronen sind jeweils in der Spinfunktion symmetrisch).

Die Lage von $b\,\varepsilon$ ist fraglich. Da sich dieser Term bei weiterer Trennung der Kerne an einen Zustand $[\pi_u \pi_g][\pi_u \pi_g]$ anschliessen wird, dürfte er höher liegen. Ganz sicher ist das aber nicht.

Kumulierte Bindung.

Die unter b) diskutierten Fälle sind desmotrop mit Verbindungen $[\pi]^4$. Diese Desmotropie kann in folgenden Fällen auftreten:

Tabelle 3.

	Allen—Acetylen	Enol—Keto
	$R_2C{=}C{=}CR_2$	$R_2C{=}C(R){-}OR$
		$[\sigma]^2$
	$[\sigma]^{2+2}[\sigma]^2[\pi]^2[\sigma]^2[\pi]^2[\sigma]^{2+2}$	$[\sigma]^{2+2}[\sigma]^2[\pi]^2[\sigma]^2[\pi]^2[s]^2[\sigma]^2$
desmotrop mit	$R_3C{-}C{\equiv}CR$	$R_3C{-}C(R){=}O$
	$[\sigma]^{2+2+2}[\sigma]^2[\sigma]^2[\pi]^4[\sigma]^2$	$[\sigma]^{2+2+2}[\sigma]^2[\sigma]^2[\pi]^4[s]^2$
		$[\sigma]^2$

[1]) Hückel, loc. cit.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

	$R_2C=N-OR$	$R-N=N-OR$	$RN=C(R)-OR$
desmotrop mit	$R_3C-N=O$	$R_2-N-N=O$	$R_2N-C\langle^{O}_{R}$
	Hydroxims.- Nitroso-Verb.[1]	Diazotat- Nitrosamin	Imidoäther- Säureamid

und nicht näher untersucht:

$R_2C=C=NR$ mit $R_3C-C\equiv N$[2])

$RN=C=NR$ mit $R_2N-C\equiv N$[3]).

Die Allenderivate bieten besonderes Interesse, da die Atome A und C je zwei Substituenten tragen, aus deren räumlicher Anordnung auf den tiefsten Elektronenzustand geschlossen werden könnte. Sind die von uns angenommenen Terme $b\,\beta$ und $b\,\delta$ die tiefsten, so wäre optische Aktivität zu fordern, in Übereinstimmung mit den Erwartungen der organischen Chemie.

Trotz erheblicher experimenteller Mühe ist sie bisher nicht gefunden worden[4]). Ein Misserfolg wäre erklärlich, wenn der Zustand $b\,\varepsilon$ so dicht beim Grundzustand läge, dass leicht Racemisation erfolgen könnte[5]).

---

[1]) Z. B. Monochlornitrosoäthan mit Acethydroximsäurechlorid

$$\begin{matrix} R_2 \\ R_1 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} H \\ N=O \end{matrix} \quad \text{mit} \quad \begin{matrix} R_2 \\ R_1 \end{matrix}\!\!>C=NOH.$$

[2]) Vgl. F. W. UPSON und Mitarbeiter, J. Am. chem. Soc. **52**, 1971. 1930; daselbst auch weitere Literatur über Alkalisalze des Phenylacetonitrils.

[3]) Carbodimidderivate und Alkylcyanamid, eine tautomere Umwandlung ist wahrscheinlich, aber nicht nachgewiesen.

[4]) Die Spiranmoleküle von der Form I, die von chemischer Seite als allenähnlich angesehen werden, können hier keine Entscheidung bringen

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\bigcirc\!=\!<\!\!\begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix} \quad (I).$$

[5]) Durch geeignete Störung sollte es aber gelingen, den Zustand $b\,\beta$ so tief zu rücken, dass Racemisation auf dem Umwege über $b\,\varepsilon$ nicht mehr erfolgen kann. Unter diesem Gesichtspunkt wären besonders geeignete Verbindungen für den Nachweis der optischen Aktivität von Allenen Derivaten des Carbodifluorenyls



oder des Carbodiindenyls.

Lagern sich Verbindungen von der Konfiguration $[\pi_u]_{\rm I}[\pi_g]_{\rm II}$ in Verbindungen der Anordnung $[\pi_u]_{\rm II}[\pi_g]_{\rm II}$ um — ein Übergang, der keinerlei Symmetriewechsel im Molekül erfordert —, so geht E_β in E_γ über:

$$E_\gamma = 2\,E_{0\,\rm II} + \varepsilon(1,2,3,4)_{\rm II}.$$

Wegen der geringeren räumlichen Entfernung der Maxima der Ladungsdichten wird der Beitrag des Glieds $\varepsilon_{(1,2,3,4)\,\rm II}$ grösser. Dieser Energiezuwachs kann aber ausgeglichen werden, wenn $E_{0\,\rm II}$ infolge der Änderung der Störung und der Kernabstände kleiner wird. Für die Beurteilung der Energiedifferenzen sind daher ausser den Störungen in den Elektronen auch die Wechselwirkungen der Atomrümpfe miteinander und mit den $[\pi]$-Elektronen zu berücksichtigen.

Wenn die beiden Verschiebungen sich annähernd kompensieren, so werden die beiden Formen tautomer sein; wenn nicht, so können wir zur Zeit nur experimentell entscheiden, welche stabiler ist.

Die Umwandlung von Allenderivaten in asymmetrische Acetylenverbindungen gelingt nur auf dem Umweg über das Natriumsalz. Umgekehrt lagern sich Acetylenderivate, die in β-Stellung zur dreifachen Bindung dialkyliert sind, leicht in Allene um.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\! CH-C\equiv CH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\! C=C=CH_2$$

Isopropylacetylen → As.-Dimethylallen.

Den Grund möchten wir in der starken asymmetrischen Störung der inneren Allendoppelbindung durch die beiden Methylgruppen sehen, wodurch der $[\pi_u]_{\rm I-II}$-Zustand sehr weit aufspaltet[1]).

Die übrigen auf S. 450ff. zusammengestellten Desmotropien bilden die klassischen Beispiele der organischen Chemie für derartige Übergänge und waren Gegenstand vieler experimenteller Arbeit.

Über die energetischen Beziehungen zwischen den desmotropen Formen liegt aber trotzdem nur wenig und für unsere Zwecke nicht auswertbares Material vor, da die Untersuchungen nach anderen Gesichtspunkten vorgenommen wurden[2]).

[1]) In analoger Weise ist das α-Phenylbutyronitril in besonderer Weise zur Salzbildung befähigt (Rising und Mitarbeiter, J. Am. chem. Soc. **52**, 2529. 1930). Vielleicht ist das gleiche auch bei aliphatischen Verbindungen vom Typus des α-Methylpropionitrils der Fall. Besonders geeignet für das Studium der Umlagerungen sollten auch hier Verbindungen mit gekreuzten Doppelbindungen, wie das 9-Fluorenylacetylen und das 9-Fluorenonitril, sein. [2]) K. H. Meyer, Lieb. Ann. **380**, 228. 1911. Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2720. 1911. **47**, 841. 1914.

Alle Messungen erfolgten in Lösungen oder am flüssigen Material, so dass eine Eliminierung des Lösungsmitteleffektes nicht möglich ist. Es wäre daher verfrüht, wenn man die Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte und den Einfluss der Substituenten[1]) mit unseren Aussagen über den Zustand der freien Moleküle in Beziehung bringen wollte, obwohl die beobachteten Erscheinungen sehr für unsere Annahmen sprechen.

Bei folgenden Verbindungen der Form $[\pi]^{2+2}$ kann die Anordnung $[\pi_u]^2[\pi_g]^2$ nicht eingenommen werden, weil am Zentralatom ein dritter Substituent sitzt.

I. $R_2C=N(R)=CR_2$ (Nitrene) II. $R_2C=N(R)=RN$

III. $R_2C=N(R_1)(R_2)—OH$ IV. $RN=N(R)=NR$

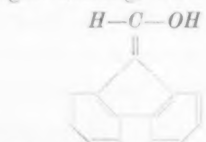
V. $R—N=N(R_1)(R_2)—OH$

Wir erwarten hier keine Desmotropien, sondern eine semipolare Anordnung der $[\pi]$-Elektronen. Nitrene von sehr asymmetrischer Struktur sollten danach optisch aktiv sein[2]).

[1]) Substitution an der $A—B$-Bindung sollte die Enolform begünstigen, besonders wenn am Atom A eine Verzweigung stattfindet, da eine Häufung negativer Ladung in der Knotenebene zu einer weiten Aufspaltung der $[\pi]$-Terme in $[\pi_u]$ und $[\pi_g]$ führt, d. h. besonders tiefe Werte von $[\pi_u]$ hervorruft.

Bei besonders ausgeprägter Störung, wie z. B. im 9-Formylfluoren

$H—C—OH$



scheint auch dann eine Enolisierung einzutreten, wenn keine Carbonylgruppe in β-Stellung zur Enolbindung steht. Formylfluoren ist nach Wislicenus und Waldmüller (Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 786. 1909) in Natronlauge löslich, was nur durch Enolisierung zu erklären ist.

[2]) Die Nitrene wären bei Bestätigung der Staudingerschen Formulierung ein besonders instruktives Material für die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Semipolarität und optischer Aktivität. Es scheint uns jedoch nicht festzustehen, ob nicht zum mindesten für einen Teil der als Nitrene bezeichneten Verbindungen auch die Dreiringstruktur möglich ist.

In III und V sind die $[\pi]$-Elektronen der $C-O$-Bindung so weit zum O verschoben, dass eine Orientierung nicht mehr erfolgt.

Wird in III und V $R_1 R_2$ durch O ersetzt, also bei einer Struktur $[\pi]^2[\pi]^2[\pi]^{2+2}$, so tritt sowohl Semipolarität wie Desmotropie mit $[\pi]^{4+4}$ auf[1]). Beispiele sind die aci-Nitrokohlenwasserstoffe und die aci-Nitramine.

Konjugierte Doppelbindung[2]).

Zwischen den Termen $c\,\alpha$ und $c\,\beta$ auf S. 449 ist nicht zu unterscheiden, da sie mangels erheblicher gegenseitiger Störung erster Ordnung wahrscheinlich annähernd gleich sein werden.

Im Gegensatz zur kumulierten Doppelbindung dürfte aber der Zustand $c\,\delta$ über $c\,\gamma$ liegen. Wir können annehmen, dass für die Lage der Terme von Elektron 2 und 3 die gleichen Regeln gelten wie für die einfache Bindung, dass also $[\pi_u \pi_g]_{as}$ über $[\pi_u]^2$ liegt, da die Atome B und C Substituenten tragen, zu deren Ebene sich die Elektronenfunktion einstellt. Fügen wir jetzt Elektron 1 und 4 hinzu, so werden die Störungsintegrale mit Elektronen gleichen Spins wegen der grösseren Entfernung viel kleiner als im Fall der kumulierten Bindung. Je nachdem, ob die Differenz $\varepsilon_{u\,g\,as} - \varepsilon_{u\,u}$ grösser oder kleiner ist als die beiden wichtigsten Abstossungsintegrale

$$\int \frac{e^2}{r_{13}}\, \psi^2(1)\, \varphi^2(3)\, d\tau \quad \text{und} \quad \int \frac{e^2}{r_{24}}\, \psi^2(2)\, \varphi^2(4)\, d\tau,$$

liegt $c\gamma$ unter oder über $c\delta$. Die später zu diskutierenden Verhältnisse beim Benzol sprechen für die tiefere Lage von $c\gamma$, die wir daher im folgenden allein berücksichtigen.

Ebensowenig wie wir bei der kumulierten Bindung wegen des Endlichbleibens der Ladungsdichte der $[\pi]$-Elektronen in benachbarten Bindungen zwischen den Fällen β und δ unterscheiden konnten, dürfen wir jetzt im Fall $c\,\alpha$ annehmen, dass keinerlei Ladung von $[\pi]$-Elek-

---

[1]) Ohne dass bei der Desmotropie die Semipolarität verlorengeht. [2]) Der Behandlung der konjugierten Doppelbildung im Rahmen der vorliegenden Abhandlung steht das Bedenken entgegen, dass in dieser Bindung die Quadrupolwechselwirkung schon Beträge annehmen dürfte, die in der Grössenordnung der Störung erster Näherung zwischen den beiden Doppelbindungen gleich sind. Immerhin scheint aber das Charakteristikum der Unsättigung und der Wanderung der Doppelbindung nicht ohne Zuhilfenahme von Wechselwirkung erster Ordnung zu erklären zu sein. Daher wird die Behandlung trotz der eben erwähnten Bedenken hier versucht werden.

tronen zwischen den Atomen B und C sitzt. Der Fall $c\,\alpha$ wird sich vielmehr dem Zustand $c\,\gamma$ nähern.

Das zutreffendste Abbild der wahren Verhältnisse dürfte etwa zwischen beiden Termen liegen.

Wegen der Unmöglichkeit nämlich, dass Elektron 1 und 3 bzw. 2 und 4 in den gleichen Gebieten auftreten, also gleichzeitig zwischen B und C sind, findet wieder, wie schon bei der Nitrogruppe erörtert, eine Aufspaltung der Eigenfunktionen der $[\pi]$-Elektronen in der einzelnen Doppelbindung von $c\,\alpha$ statt, da die potentielle Energie für die beiden Elektronen in verschiedener Weise von dem Abstand z von der inneren Bindung abhängig ist. Oder anders ausgedrückt: nur von zwei $[\pi]$-Elektronen gehen die Bahnen erheblich in das Gebiet zwischen die Atome B und C, eine Verteilung, die sich durchaus dem Zustand $c\,\gamma$ nähert.

Eine dem Zustand $b\,\varepsilon$ entsprechende Anordnung rückt wegen der verschiedenen Einstellung der einzelnen Elektronen zur gleichen Störung ganz hoch.

Im folgenden Termschema sind noch einmal die wahrscheinlichsten Lagen der einzelnen Zustände zusammengestellt. Die sich aus der Anordnung $[\pi_u \pi_u \pi_u \pi_g]$ ableitenden Terme sind nicht mit aufgenommen, da sie nie der Grundzustand werden können.

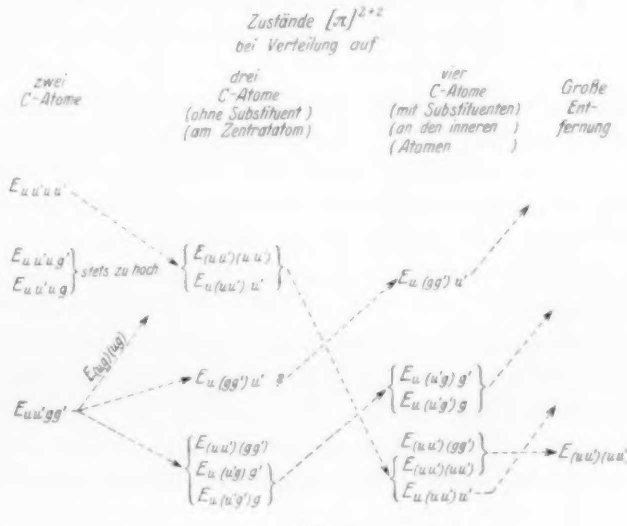


Fig. 7.

Die Überschneidung der sich von E_{uuuu} und E_{uugg} ableitenden Terme beruht wesentlich auf der gleichzeitigen Einführung von Substituenten an den Zentralatomen.

Wird bereits bei der Verteilung auf drei Atome am Zentralatom ein Substituent eingeführt, so findet die Überschneidung schon hier statt.

$E_{(uu')(uu')}$ entspräche der Formel

$$CR_2 = CR - CR = CR_2$$

mit $[\sigma]^{2+2}_{C_1-R}[\sigma]^2_{C_1-C_2}[\pi]^2_{C_1-C_2}[\sigma]^2_{C_2-R}[\sigma]^2_{C_2-C_3}[\sigma]^2_{C_3-R}[\sigma]^2_{C_3-C_4}[\pi]^2_{C_3-C_4}[\sigma]^{2+2}_{C_4-R}$.

$E_{u(uu)u'}$ der Formel

$$CR_2 - CR = CR - CR_2$$

mit $[\sigma]^{2+2}_{C_1-R}[\sigma]^2_{C_1-C_2}[\pi]_{C_1}[\sigma]^2_{C_2-R}[\sigma]^2_{C_2-C_3}[\pi]^2_{C_2-C_3}[\sigma]^2_{C_3-R}[\sigma]^2_{C_3-C_4}[\pi]_{C_4}[\sigma]^{2+2}_{C_4-R}$.

$E_{u(uu')u'}$ nähert sich in der von uns angegebenen Schreibweise einem ungesättigten Zustand, da den endständigen Kohlenstoffatomen nur sieben Aussenelektronen zugeordnet sind.

Die Besonderheit der konjugierten Doppelbindung gegenüber der einfachen beruht also darauf, dass bei der konjugierten Doppelbindung wegen des Endlichbleibens der Ladungsdichte der $[\pi]$-Elektronen in den benachbarten Bindungen erhebliche Störungen und Verschiebungen der Maxima der Ladungsdichten in Richtung der Kernverbindung auftreten, während bei der einfachen Doppelbindung, wenigstens in einfachen Kohlenwasserstoffen, keine solchen Störungen vorkommen können.

Wir können in konjugierten Systemen annehmen, dass Substitution in der 1, 4-Stellung $E_{(uu')(uu')}$ begünstigt, Substitution in 2, 3-Stellung $E_{u(uu')u'}$. Die empirische Erfahrung zeigt, dass Substitution in 1, 4-Stellung die Reaktionsfähigkeit herabsetzt, Substitution in 2, 3 sie erhöht. Es liegen aber keine exakten Messungen vor, die eine Entscheidung erlauben, ob diese Erscheinung energetisch bedingt ist oder sterische Gründe hat[1]).

Es sei noch darauf hingewiesen, dass im Falle des Ringschlusses eines Systems mit mehreren konjugierten Doppelbindungen und gerader Anzahl von Ringatomen die Eigenfunktion von $E_{u(uu')u'}$ ihren ungesättigten Charakter verlieren kann, da es nunmehr eine Anordnung gibt, die es erlaubt, jedem C-Atom acht Elektronen zuzuordnen.

[1]) Vgl. Anmerkung 1. S. 453.

Beim Benzol haben die beiden Extremfälle [KEKULÉsche (I) bzw. THIELEsche (II) Formulierung] die Zustände:

$$[\pi]_1^2 [\pi]_3^2 [\pi]_5^2 \tag{I}$$

$$[\pi]_1 [\pi]_2 [\pi]_3 [\pi]_4 [\pi_5] [\pi]_6 . \tag{II}$$

Wir können nicht sagen, welche Anordnung energetisch bevorzugt ist, da wir nicht wissen, wie sich die Kernabstände bei einem Übergang verändern. In (II) werden die Maxima der Ladungsdichten der [π]-Elektronen immer in der Mitte zwischen zwei *C*-Atomen liegen, da um den Kern selbst eine grosse Häufung von [σ]-Elektronen besteht. Weiter wäre eine Anordnung, die jedes [π]-Elektron eindeutig einem Kern zuschreibt, im Sinne der Oktettregel ungesättigt.

Wir möchten aber darauf verzichten, das Benzolmodell näher zu diskutieren, da dies von anderer Seite beabsichtigt ist. Nur lässt sich schon jetzt sagen, dass eine Abschätzung der Eigenwerte zugunsten der Formel II spricht, in der die gegenseitigen Störungen der [π]-Elektronen kleiner sind. Die Wechselwirkung der übrigen Molekülteile dürfte bei einer Bindung mit einem [π]-Elektron ungefähr in der Mitte zwischen der in einer einfachen und einer doppelten Bindung liegen.

Da das Benzol diamagnetisch ist, werden je drei Elektronen gleichen Spin haben. Die chemische Erfahrung spricht weiter für einen leichten Übergang von I in II. Soll dieser ohne mehrfachen Symmetriewechsel vor sich gehen, so ist notwendig, dass in (II) 1, 3 und 5 gleichen Spin haben und in der Spinfunktion antisymmetrisch sind mit 2, 4 und 6.

Gegen die THIELEsche Formulierung wird der Einwand erhoben, dass das Cyclooktatetraen sich wie ein Olefin verhält, allerdings auch keine Exaltation in der Molrefraktion zeigt.

Wir möchten demgegenüber darauf hinweisen, dass die Formulierung II wegen der ungeraden Einstellung der [π]-Elektronen zur Störung ein ebenes Molekül erfordert. Dieses ist für das Hexamethylbenzol röntgenographisch belegt[1]). Ein solcher Aufbau, mit Lage des Zentralatoms in der Ebene der Substituenten bei symmetrischer Anordnung derselben, steht in Übereinstimmung mit der geringen Polarisierbarkeit des *C*-Atoms bei der von uns vorgeschlagenen Anordnung.

Beim Cyclooktatetraen ist eine ebene Anordnung bei symmetrischer Lage der Nachbaratome nicht möglich. Entweder muss also

---

[1]) K. LONSDALE, Pr. Roy. Soc. (A) **123**, 494. 1929.

einzelnen Atomen durch Zuordnung von [π]-Elektronen eine besondere Polarisierbarkeit gegeben sein, wodurch die symmetrische Anordnung zerstört würde oder wir müssen einen gewellten Ring der Form Fig. 8 annehmen, der allen von uns gestellten Anforderungen entspricht und sich wie ein Olefin verhalten wird, da er die Erscheinungen der Konjugation, die Gleichwertigkeit aller Bindungen für die

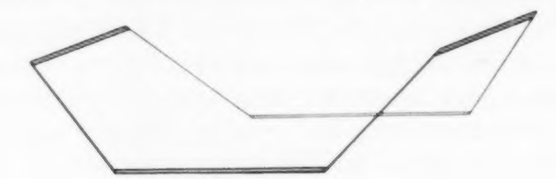


Fig. 8. Cyclooktotetraen.

[π]-Elektronen, nicht zeigen kann. Eine experimentelle Klärung der räumlichen Struktur müsste sich der zu erwartenden optischen Aktivität von Cyclooktotetraenderivaten bedienen[1]).

Naphthalin, Anthracen usw. lassen sich nicht so symmetrisch aufbauen wie das Benzol, in Übereinstimmung mit der THIELEschen Theorie und dem chemischen Verhalten.

Herrn Dr. EBEL bin ich für viele wertvolle Hinweise zu Dank verpflichtet.

[1]) Stickstoffhaltige unebene Achtringe mit vier Doppelbindungen sind bekannt. Werden sie z. B. durch Kondensation von Benzil mit optisch aktivem *o*-, *o'*-Diaminodinaphthyl hergestellt, so erhält man Stoffe von ausserordentlich hohem Drehvermögen. Vgl. P. GOLDFINGER, Diss. Zürich 1929.

Über ein Spektrum des Bromwasserstoffs.

Von

W. Weizel, H. W. Wolff und H. E. Binkele.

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 10. 30.)

Eine Entladung in Bromwasserstoff zeigt ein kontinuierliches Spektrum, das vom Grün nach kurzen Wellen in der Intensität anwächst, im nahen Ultraviolett einige flache Maxima besitzt und unterhalb 2500 Å allmählich abklingt. Das Kontinuum wird als Dissoziationsspektrum von HBr oder HBr^+ gedeutet.

Unter den zweiatomigen Hydriden sind die Halogenwasserstoffe bisher noch wenig spektroskopisch untersucht worden. Man kennt zwar die Schwingungs- und Rotationsstruktur dieser Moleküle im Grundzustand aus Absorptionsmessungen im Ultrarot, dagegen ist über ihre angeregten Elektronenzustände kaum etwas bekannt. An HCl wurden von Leifson[1]) Absorptionsmessungen im Ultraviolett unter 2000 Å gemacht, doch lassen sich diese Daten kaum verwerten. Einige Hinweise kann man allenfalls aus den Arbeiten von Bonhoeffer und Steiner[2]) sowie Bonhoeffer und Farkas[3]) über die photochemische Zersetzung des Jodwasserstoffs gewinnen. Im allgemeinen scheinen aber Absorptionsversuche an den Halogenwasserstoffen — abgesehen vom Ultrarot — nicht sehr erfolgversprechend zu sein. Es liegt daher nahe, Emissionsspektren zu untersuchen. In der Tat konnten Brice und Jenkins[4]) bei HCl im Geissler-Rohr ein Emissionsbandenspektrum beobachten. Dieses Spektrum wurde kürzlich von Kulp[5]) analysiert und dem ionisierten Salzsäuremolekül HCl^+ zugeordnet. Man erhält dieses Spektrum leicht, wenn man Salzsäuregas durch ein mit schwach kondensiertem Wechselstrom betriebenes Geissler-Rohr strömen lässt.

---

[1]) Leifson, Astrophysic. J. **63**, 85. 1926. [2]) Bonhoeffer und Steiner, Z. physikal. Ch. **122**, 287. 1926. [3]) Bonhoeffer und Farkas, Z. physikal. Ch. **132**, 235. 1928. [4]) Brice und Jenkins, Nature **123**, 544. 1929. [5]) M. Kulp, Naturw. **18**, 719. 1930. Physikal. Z., Vorträge auf der Physikertagung in Königsberg. Z. Physik, im Erscheinen.

Versuche mit Bromwasserstoff.

Wir haben nun versucht, den Bromwasserstoff einer ähnlichen Behandlung zu unterwerfen. Dabei traten jedoch eine Reihe grosser Schwierigkeiten auf, die im chemischen Verhalten des *HBr* und in den Anregungsbedingungen im Geissler-Rohr ihre Ursache haben.

Darstellung des Bromwasserstoffs. Bromwasserstoffgas wurde zunächst durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in 48 %ige wässerige *HBr*-Lösung entwickelt und in einer mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflasche getrocknet. Dieses Verfahren zeigte jedoch recht bedenkliche Mängel. Bromwasserstoff reduziert die Schwefelsäure. Von den Reaktionsprodukten ist das Brom (Br_2) selbst noch am ungefährlichsten. Im Entladungsrohr wird es ohnedies durch Zersetzung des Bromwasserstoffs gebildet. Überdies konnten wir das Brom durch Überleiten über Kupferspäne beseitigen. Unangenehmer ist die Entstehung flüchtiger Schwefelverbindungen (SO_2? Bromschwefel). Um die Schwefelverunreinigungen zu vermeiden, wurde bei einer zweiten Versuchsreihe das Bromwasserstoffgas durch Auftropfen von *HBr*-Lösung auf Phosphorpentoxyd entwickelt. Roter Phosphor wurde nicht zugegeben, um keine flüchtigen Phosphorverbindungen entstehen zu lassen. Lästig war bei diesem Verfahren die Entstehung eines feinen Rauches von Phosphorpentoxyd, der sich schwer durch Glaswolle zurückhalten liess.

Das Entladungsrohr. Das Geissler-Rohr war ein gerades Rohr aus Supraxglas von 10 mm lichter Weite und etwa 50 cm Länge. Die Elektroden waren Platinblechzylinder, die zum Schutz des Rohres in kurzen Glaszylindern lagen. Die Beobachtung erfolgte in Längsdurchsicht durch eine aufgekittete Quarzplatte. Um die bei der Entladung entstehenden Zersetzungsprodukte zu entfernen, wurde ein *HBr*-Gasstrom durch das Geissler-Rohr geleitet, der von einer Diffusionspumpe abgesaugt wurde. Einige Mühe machte die Beseitigung der im Rohr entstandenen Bromdämpfe. Da der Druck im Geissler-Rohr nur einige Millimeter betragen durfte, konnten nur trockene bzw. fast trockene Absorptionsmittel verwendet werden. Metallspäne (Kupfer und Messing) bewährten sich nicht, da ihre Oberfläche bald verbraucht wird. Am besten waren noch lange Rohre mit Natronkalk, deren Wirksamkeit freilich durch die scharfe Trocknung an der Diffusionspumpe geschwächt wurde. Schliesslich wurden letzte Spuren von Br_2 vom Quecksilberdampf der Diffusionspumpe gebunden, ein Vorgang, der ebenso wirksam wie unerwünscht war.

Stromquellen. Zum Betrieb des GEISSLER-Rohres wurden angewandt:

1. Ein Resonanzinduktor für 700 periodigen Wechselstrom mit 5000 cm Kapazität, mit und ohne Vorfunkenstrecke.

2. Ein Transformator für 50 periodigen Wechselstrom mit 500 cm Kapazität.

3. Ein Transformator für 50 periodigen Wechselstrom ohne Kapazität.

Hierdurch konnten die Anregungsverhältnisse im GEISSLER-Rohr sehr weitgehend variiert werden. Bei Anwendung von Kapazität kann die Momentanstromdichte und damit die Momentanspannung am Rohr gewaltig in die Höhe getrieben werden. Hierbei werden hohe und mehrfache Anregungen desselben Moleküls wie auch Dissoziation bei gleichzeitiger Anregung begünstigt. Unkondensierter Wechselstrom hingegen bedeutet kleine Stromdichten und Spannungen und begünstigt niedere und einfache Anregung. Ausserdem wurde die Belastung und die Strömungsgeschwindigkeit des Gases in weiten Grenzen variiert. Bei niederer Belastung und schnellem Gasstrom und dementsprechend langen Belichtungszeiten befinden sich nur wenig Zersetzungsprodukte im Rohr, während man bei kleinem Gasstrom und hoher Belastung mit einer Anreicherung von Zersetzungsprodukten rechnen kann.

Spektrographen. Zu den photographischen Aufnahmen des Spektrums standen uns die Quarz-, Glas- und Gitterspektrographen des Rostocker Physikalischen Instituts zur Verfügung, für deren Beschaffung wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der HELMHOLTZ-Gesellschaft und für deren Überlassung wir Herrn Prof. FÜCHTBAUER herzlich danken. Im Ultraviolett benutzten wir einen mittleren Quarzspektrographen von 70 cm Brennweite und einer Dispersion von 5 bis 15 Å/mm im Gebiet von 250 bis 380 mμ. Im nahen Ultraviolett und im sichtbaren Spektralgebiet diente uns für orientierende Versuche ein Glasspektrograph von 150 cm Brennweite und einer Dispersion von 10 Å/mm im Blau. Der Vorteil dieses Apparats bestand vor allem darin, dass er das ganze Spektrum von 750 mμ bis 360 mμ auf einer Platte von 24 cm Länge scharf gibt, so dass ein Wechsel der Einstellung des Apparats und eine Wiederholung von Versuchen in anderen Spektralgebieten sich erübrigte. Grössere Dispersion erzielten wir mit einem Autokollimationsspektro-

graphen von 240 cm Brennweite, in den sowohl ein Glashalbprisma mit einer Basis von 10 cm wie auch ein Plangitter gestellt werden konnte.

Ergebnisse.

Bei allen im vorigen Abschnitt beschriebenen Entladungsbedingungen traten das Atomspektrum des Broms und ein im folgenden näher beschriebenes welliges Kontinuum auf. Bei starker Belastung des Rohres mit Resonanzinduktor, Kapazität und Vorfunkenstrecke erschienen auch stark verbreiterte Balmer-Linien. Ein Bandenspektrum im Grün und Blau beobachteten wir bei einigen Versuchen, bei denen der Bromwasserstoff mit Schwefelsäure entwickelt wurde. Ein Kontrollversuch mit einem mit Schwefel beschickten Geissler-Rohr zeigte, dass dieses Bandenspektrum dem Schwefel angehört. Andererseits trat im Schwefelrohr (bei Abwesenheit von HBr) das wellige Kontinuum nicht auf. Selbstverständlich fehlte das Schwefelspektrum, wenn der Bromwasserstoff mit Phosphorpentoxyd entwickelt wurde. In diesem Falle wurde kein Bandenspektrum von einer mit dem Kontinuum annähernd vergleichbaren Intensität beobachtet. Nur bei starker Belichtung kamen einige Kohlenoxydbanden zum Vorschein, die durch Vergleich mit einem mit CO gefüllten Geissler-Rohr als solche identifiziert wurden. Das Intensitätsverhältnis des Kontinuums zum Bromlinienspektrum liess sich durch Variation der Versuchsbedingungen weitgehend beeinflussen. Während bei Betrieb des Rohres mit 50periodigem Wechselstrom ohne Kapazität, schwacher Belastung und schnellem Gasstrom die Bromlinien fast ganz unterdrückt werden konnten und fast ausschliesslich das wellige Kontinuum anwesend war, trat bei Anwendung von nur 500 cm Kapazität und besonders bei starker Belastung das Bromlinienspektrum mit grosser Intensität auf.

Durch diese Versuche drängt sich bereits die Vermutung auf, dass das wellige Kontinuum ein Spektrum des HBr sein müsse. Bei Emissionsversuchen ist jedoch bei der Zuordnung eines Spektrums zu einem bestimmten Träger die grösste Vorsicht geboten. Während nämlich bei Absorptionsversuchen Verunreinigungen, die nur einige Promille betragen, nicht imstande sind, ein starkes Absorptionsgebiet des Versuchsgases zu beeinträchtigen, liegen in Emission die Verhältnisse viel komplizierter. In Absorption ist ja der Zustand, von dem aus die Absorption erfolgt, der Grundzustand des Versuchsgases und die Absorption des Lichts ist proportional der Zahl der vorhandenen

Moleküle des Hauptgases. Der Emissionsprozess geht hingegen von angeregten Zuständen aus, und somit hängt die Art der Lichtemission im GEISSLER-Rohr ganz entscheidend davon ab, welche höheren Zustände angeregt werden. Es sind zahlreiche Fälle bekannt, wo wenige Promille einer Verunreinigung fast die ganze Emission bestreiten, während das Hauptgas nur die Rolle eines Verdünnungsmittels spielt. Derartiges tritt besonders dann ein, wenn die Verunreinigungen eine kleinere Anregungsenergie erfordern als das Versuchsgas. Die Halogenwasserstoffe, die edelgasartig abgeschlossene Elektronenschalen besitzen, sind ziemlich schwer anregbar, jedenfalls schwerer als die Halogene, deren leichte Anregbarkeit sich ja schon durch ihre Farbe kund tut. Da im Entladungsrohr der Bromwasserstoff stets mit Brom verunreinigt wird, ist es nach dem oben Gesagten notwendig zu zeigen, dass Br_2 als Träger des welligen Kontinuums nicht in Frage kommt.

Zu diesem Zweck wurde der HBr-Entwicklungsapparat durch einen Behälter ersetzt, der mit Brom und etwas Phosphorpentoxyd beschickt war. Das Brom wurde zunächst zum Zwecke des Evakuierens des ganzen Apparates mit Kohlensäureschnee ausgefroren. Durch Entfernen des Kohlensäureschnees konnte dann für jeweils genügende Verdampfung des Broms gesorgt werden. Die Versuche wurden im übrigen wie bei HBr ausgeführt (im Strom). Bei den beobachteten Spektren waren zwar die Bromlinien mit grosser Intensität vorhanden, dagegen fehlte das wellige Kontinuum.

Im folgenden seien die Versuchsergebnisse noch einmal zusammengefasst.

1. Das wellige Kontinuum tritt bei allen Versuchen auf, bei denen das GEISSLER-Rohr mit Bromwasserstoff beschickt war. Ob HBr mit H_2SO_4 oder mit P_2O_5 entwickelt wird, ist ohne Einfluss.

2. Schwefel oder Brom für sich zeigen das wellige Kontinuum nicht.

3. Alle Spektren ausser dem welligen Kontinuum gehören anderen Stoffen als HBr an.

4. Bei Variation der Versuchsbedingungen ändert sich das Intensitätsverhältnis des Kontinuums zum Linienspektrum des Broms so, wie man es von einem Spektrum des HBr erwartet.

Wir schreiben aus diesen Gründen das wellige Kontinuum dem Bromwasserstoff zu.

Das Kontinuum beginnt im Grün und wird nach kurzen Wellen hin intensiver. Es besitzt im Ultraviolett eine Anzahl flacher Maximas

und klingt unterhalb 250 mμ allmählich ab. Eine Aufnahme des Kontinuums im Ultraviolett wurde mit einem Koch-Goosschen Registrierphotometer ausphotometriert. Die Fig. 1 zeigt die Schwärzungen gegen die Wellenzahlen aufgetragen.

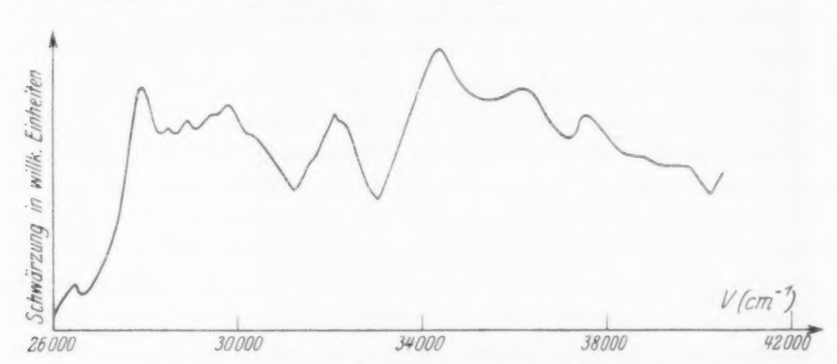


Fig. 1. Photometerkurve des welligen Kontinuums.

Deutung des Kontinuums.

In Emission sind drei Arten von Kontinua bekannt:

1. Rekombinationskontinua, die bei dem Einfangen eines Elektrons durch ein Ion oder bei der Vereinigung zweier Atome zu einem Molekül ausgesandt werden. Diese Kontinua sind im allgemeinen lichtschwach, während das von uns beobachtete Kontinuum als stark bezeichnet werden muss.

2. Prädissoziationskontinua, auch als diffuse Banden bezeichnet. Sie stehen in engstem Zusammenhang mit einem Bandenspektrum und kommen dadurch zustande, dass infolge strahlungslosen Zerfalls bestimmte Schwingungszustände eines Moleküls eine verkürzte Lebensdauer besitzen. Infolgedessen ist ihre Energie nicht scharf gequantelt. Ist der obere Zustand prädissoziiert, so muss ein nach Rot an das Kontinuum anschliessendes Bandenspektrum erwartet werden. Wäre der untere Zustand prädissoziiert, so müsste sich ein Bandenspektrum auf der violetten Seite an das Kontinuum anschliessen. Da das beobachtete Kontinuum von keinem Bandenspektrum begleitet wird, werden wir es nicht als Prädissoziationskontinuum ansehen.

3. Dissoziationskontinua. Sie treten auf, wenn ein angeregter stabiler Molekülzustand existiert und tiefer ein unstabiler Zustand liegt, mit dem der obere Zustand kombinieren kann. Der stabile Elektronenzustand besitzt gequantelte Rotations- und Schwingungs-

stufen, der unstabile Zustand ist kontinuierlich. Tritt ein Elektronensprung vom stabilen zum kontinuierlichen Zustand ein, so wird ein kontinuierliches Spektrum unter nachfolgender Dissoziation des Moleküls emittiert. Derartige Kontinua, zu denen unter anderem das grosse Wasserstoffkontinuum gehört, können ohne Begleitung eines Bandenspektrums auftreten.

Wir deuten also das wellige Kontinuum als Dissoziationskontinuum von HBr.

Mit Hilfe der FRANCKschen Theorie des Mechanismus des Elektronensprungs bei Molekülen können wir einen Schluss auf den Verlauf der Potentialkurve des unstabilen Terms ziehen. Das beobachtete Kontinuum zeigt wellige Struktur, während das Wasserstoffkontinuum nichts Derartiges aufweist.

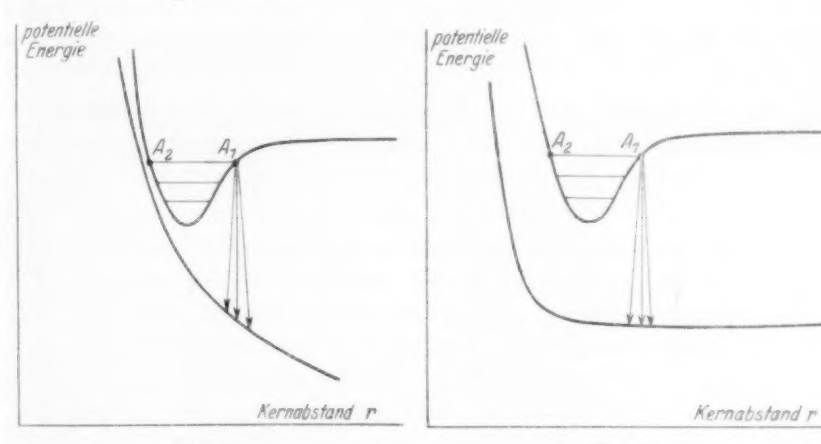


Fig. 2a. Fig. 2b.

In den Fig. 2a und 2b ist die potentielle Energie der Atomkerne eines Moleküls gegen den Kernabstand aufgetragen. Die obere Potentialkurve mit Minimum entspricht einem stabilen Molekülzustand. Einige Schwingungszustände sind als Horizontalstriche angedeutet. Die Potentialkurve des unteren Zustands sinkt monoton mit wachsendem Kernabstand ab, d. h. die Atome stossen sich ab. In Fig. 2a erfolgt bei mittleren Kernabständen (als solche sind etwa die Gleichgewichtsabstände des oberen Terms gedacht) die Abstossung mit geringer Kraft (kleine Neigung der Kurve) und wird erst bei kleinen Abständen energisch. In Fig. 2b ist bei mittleren Kernabständen die Abstossung beachtlich.

Bei einem Elektronensprung vom oberen zum unteren Zustand ändert sich nach FRANCK der Kernabstand nur wenig. Im Augenblick des Sprungs haben im oberen Zustand die Atome am häufigsten Kernabstände, die den Umkehrpunkten (A_1, A_2) des klassischen Modells der Schwingung entsprechen. Bei den Sprüngen tritt eine kleine Streuung des Kernabstandes ein, der im Fall 2a eine kleine, im Fall 2b eine grosse Energiestreuung des unteren Terms entspricht. Im Fall 2a werden wir also im emittierten Spektrum noch die Struktur des oberen Terms erkennen, im Fall 2b ist die Struktur des oberen Terms durch die grosse Streuung des unteren völlig ausgeschmiert. Man versteht, dass der Fall 2b beim Wasserstoffkontinuum, dagegen der Fall 2a beim Bromwasserstoff realisiert sein muss. Der Bromwasserstoff muss also einen tiefgelegenen Zustand besitzen, der zwar unstabil ist, bei dem die Abstossung aber erst bei kleinem Kernabstand wirksam ist. Ja es wäre sogar ein sehr flaches Minimum denkbar[1]).

Es erhebt sich jetzt die Frage, ob der Träger des Spektrums HBr oder vielleicht HBr^+ ist. Beim Emissionsspektrum der Salzsäure konnte diese Frage durch Analyse der Struktur des Spektrums (es ist dort ein Bandenspektrum) zugunsten von HCl^+ entschieden werden. Bei einem Kontinuum sind die aus dem Spektrum gewinnbaren Anhalte naturgemäss unsicher. Die wellige Struktur des Spektrums sollte nach dem oben Gesagten im wesentlichen die Struktur des oberen Terms wiedergeben. Die Fig. 1 erweckt nun den Eindruck, als ob es sich nicht um eine einfache Folge von Maxima handele, sondern als ob schwächere Nebenmaxima vorhanden wären. Dies könnte für HBr^+ als Träger des Spektrums sprechen. Aus dem Abstand der Maxima entnimmt man, dass der obere Zustand Schwingungsstufen von etwa 2000 cm^{-1} besitzt, was eher für HBr als HBr^+ spricht. Im ganzen wird man sich also vorläufig dabei bescheiden müssen, die Frage, ob der Träger des Spektrums HBr oder HBr^+ ist, unbeantwortet zu lassen.

[1]) Kürzlich hat KUHN derartige Fälle eingehend behandelt (Z. Physik 63, 458. 1930). Leider ist das HBr-Kontinuum nicht genügend differenziert, um mehr ins einzelne gehende Überlegungen anzuknüpfen.

Die Halbwertszeit des Uran II. Das Gewichtsverhältnis der Isotopen Uran I und Uran II im Mischelement Uran.

Von

E. Walling.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie; chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 10. 10. 30.)

Es wurde die, bisher nur aus der GEIGER-NUTTALLschen Beziehung zwischen Zerfallskonstanten und Reichweiten berechnete, Halbwertszeit des Uran II experimentell bestimmt. Hieraus ergibt sich der Gehalt des Mischelements Uran an Uran II.

Unter allen radioaktiven Atomarten ist das Uran II diejenige, deren Zerfallsgeschwindigkeit bis heute am wenigsten genau bekannt ist. Man weiss, dass das Uran II eine recht stabile Substanz ist, aber über den Grad seiner Stabilität schwanken die Angaben um mehrere Grössenordnungen. Dabei ist die wenigstens einigermassen genaue Kenntnis der Halbwertszeit des Uran II von Bedeutung für die Frage, inwieweit dieses Uranisotop das Verbindungsgewicht (praktisches Atomgewicht) des Mischelements Uran beeinflussen kann; die Kenntnis der genauen Atomgewichte gewinnt ja in letzter Zeit in steigendem Masse an Bedeutung.

Früher wurde für die Halbwertszeit des Uran II im allgemeinen ein Wert von rund 10^6 Jahren angegeben. Diese Zahl wurde mit Hilfe der GEIGER-NUTTALLschen Beziehung zwischen den Reichweiten und Zerfallskonstanten von α-Strahlern berechnet, nachdem von GEIGER und NUTTALL[1]) und GEIGER allein[2]) die ersten einigermassen zuverlässigen Werte für die Reichweiten von Uran I und Uran II gefunden worden waren. Auch die neueren Angaben über die Lebensdauer des Uran II sind mit Hilfe der erwähnten Beziehung auf Grund neuerer Reichweitenbestimmungen berechnet worden. Dem Charakter dieser Gleichung entsprechend verursachen schon verhältnismässig

[1]) H. GEIGER und J. M. NUTTALL, Phil. Mag. (6) **23**, 439. 1912. [2]) H. GEIGER, Z. Physik **8**, 45. 1922.

geringe Unsicherheiten in den Reichweiten sehr grosse Schwankungen in den Halbwertszeiten. Z. B. unterscheidet sich die Halbwertszeit, die aus der Reichweite 2·81 berechnet wird, um rund eine Grössenordnung von der mit 2·91 erhaltenen. Für das Uran II wurden nun in den letzten Jahren Reichweiten angegeben, die bis zu 3·5 mm voneinander abweichen. Kein Wunder, dass man demgemäss für die Halbwertszeit Werte von $1{\cdot}3 \cdot 10^4$ (LAURENCE) bis $1 \cdot 10^8$ Jahren (GUDDEN) antrifft[1]), ohne dass man dem einen oder anderen unter ihnen den Vorzug zu geben gezwungen wäre.

Über diese rein experimentelle Unsicherheit hinaus weiss man heute, dass die Lebensdauer einer radioaktiven Atomart nicht nur von der Energie der emittierten α-Teilchen, sondern noch vom sogenannten Kernradius abhängt[2]).

Der einzige Versuch, die Halbwertszeit des Uran II anders als auf dem Umweg über die Reichweite seiner α-Strahlen zu bestimmen, wurde von STAHEL[3]) unternommen und brachte eine grössenordnungsmässige Bestätigung des damals gültigen Wertes von 10^6 Jahren. Da STAHEL selbst seinen Wert nur als einen Vorläufigen betrachtete, schien der nach GEIGER und NUTTALL berechnete sicherer zu sein. Dementsprechend fand sich in der einschlägigen Literatur nicht einmal ein Hinweis darauf. Der geschilderte Sachverhalt rechtfertigte daher eine Neubestimmung dieser wichtigen Konstante. Im Prinzip war eine solche nur auf demselben Wege, wie ihn schon STAHEL beschritten hatte, möglich.

Uran II bildet sich aus dem mit einer Halbwertszeit von 24·5 Tagen zerfallenden Uran X über das ganz kurzlebige Uran X_2. Die Halbwertszeit des Uran II lässt sich berechnen aus der bekannten Halbwertszeit des Uran X und dem Intensitätsverhältnis der Strahlung eines Uran X-Präparats definierter Stärke und des daraus gebildeten Uran II. Es kam also darauf an reine und starke Uran X-Präparate herzustellen, ihre genaue Aktivität zu bestimmen und dann nach dem Zerfall des Uran X das daraus entstandene Uran II ohne störende radioaktive Verunreinigungen einwandfrei zu messen. Falls die Halbwertszeit des Uran II den niedrigen, von LAURENCE vermuteten Wert (rund $1{\cdot}3 \cdot 10^4$ Jahre) hatte, dann bedurfte es keiner besonders grossen

[1]) G. C. LAURENCE, Phil. Mag. (7) **5**, 1027. 1928. B. GUDDEN, Z. Physik **26**, 110. 1924. [2]) R. W. GURNEY und E. U. CONDON, Nature **122**, 439. 1928. G. GAMOW, Z. Physik **51**, 204. 1928. [3]) E. STAHEL, Diss. Zürich, Nr. 289, 1922.

Mengen von Uran X, um durch dessen Zerfall messbare Aktivitäten an Uran II zu gewinnen. War dagegen die Halbwertszeit gross, dann konnte man nur durch Gewinnung sehr starker Uran X-Präparate hoffen, Uran II in radioaktiv bestimmbaren Mengen zu erhalten. Eine sichere Aussicht auf Erfolg bot sich also nur durch Verarbeitung sehr grosser Uranmengen. Durch das liebenswürdige Entgegenkommen der chemischen Fabriken Merck (Darmstadt) und Schering-Kahlbaum (Berlin) konnten insgesamt etwa 280 kg technisches Uranylnitrat verarbeitet werden, die uns von den genannten Firmen leihweise zur Verfügung gestellt wurden. Die Verarbeitung im grossen geschah in dem Berliner Werk der Firma Schering-Kahlbaum[1]).

Ganz abgesehen davon, dass in dem technischen Uranylnitrat eine Menge störender inaktiver Verunreinigungen enthalten ist, musste vor allem eine Reinigung des Ausgangsmaterials vorgenommen werden, um das mit dem Uran X isotope α-strahlende Ionium zu entfernen, das in, für uns, recht unangenehmen Mengen vorhanden war.

Durch eine Reihe von fraktionierten Kristallisationen, bei denen das Uran X mit dem Ionium in den Mutterlaugen angereichert wird, wurden schliesslich 169 kg eines Uranylnitrats erhalten, das nur etwa 1% der ursprünglichen β-Aktivität des Uran X (und also auch nur ebensoviel des mit ihm isotopen Ioniums) enthielt. Bei den Kristallisationen wird das Uransalz auch von dem grössten Teil der chemischen Verunreinigungen befreit.

Nach etwa 40 bis 45 Tagen hatten sich in dem gereinigten Uranylnitrat etwa zwei Drittel der Gleichgewichtsmenge Uran X nachgebildet. Nun wurde durch erneutes fraktioniertes Kristallisieren das Uran X an etwa 6 bis 10 kg Uranylnitrat in der Mutterlauge angereichert. Die weitere Anreicherung, wiederum durch fraktioniertes Kristallisieren, erfolgte im Laboratorium. Betrug die in dem angereicherten Uran X noch vorhandene Uranmenge nur noch 2 bis 3 kg Salz, so erfolgte nach dem Wegdampfen des überschüssigen Wassers eine Äthertrennung, bei der bekanntlich die weitaus grösste Menge des Urans in den Äther übergeht, während sich das Uran X in der wässerigen Schicht anreichert[2]). Je nach der Menge des Uranyl-

[1]) Wir möchten den genannten Firmen für ihre grosszügige Unterstützung und den Herren Dr. Kirschbaum, Dr. Walzberg und Dr. Clerc von der Firma Schering-Kahlbaum für ihre liebenswürdige Hilfe bei der Reinigung und Verarbeitung des Materials auch an dieser Stelle herzlichen Dank sagen. [2]) W. Crookes, Pr. Roy. Soc. **66**, 409. 1900. E. Stahel, loc. cit.

nitrats, die mit dem gesamten Uran X noch in die wässerige Schicht ging, musste diese noch ein- oder zweimal eingedampft und mit Äther behandelt werden, bis beim Uran X nur noch etwa 50 bis 60 g Uranylnitrat blieben. Jetzt konnte durch Ammoniak-Ammoncarbonat das Uran vom Eisen usw., mit dem auch das Uran X fällt, getrennt werden. Nach dem Auflösen des Niederschlags wurde sicherheitshalber die Ammoniak-Ammoncarbonatbehandlung noch zweimal wiederholt. Die weitere Reinigung des Präparats von den verdünnenden inaktiven und den verunreinigenden radioaktiven Atomarten erfolgte nach folgendem Schema.

*U*X, *Fe* und andere Atomarten in schwach saurer H_2SO_4-Lösung. Zugabe von etwa 9 mg *La* als Nitrat, dann Fällung in etwa 1% *HF*	abgetrennt wurden:	*Fe*, *Pa*, *U*
La, *U*X als Fluoride, Aufschluss mit $NaKCO_3$	„ „	*HF*, H_3PO_4, *U*
La, *U*X-Oxyde, Aufschluss mit $NaHSO_4$, aufgenommen mit $H_2O + HCl$, ammoniakalisch gemacht, zugegeben etwa 10 mg *Ba* als Chlorid, nach längerem Erhitzen mit *HCl* angesäuert, am nächsten Tag filtriert	„ „	*Ba*, *Ra*, *Pb*
La, *U*X, in $HCl—H_2SO_4$-saurer Lösung ausgefällt durch NH_3	„ „	NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$
La, *U*X als Hydroxyde in *HCl* gelöst, 10 mg *Pb* als Nitrat zugegeben, dieses aus 0·6% *HCl* durch H_2S gefällt, am nächsten Tage filtriert	„ „	*Pb*, *Po*, *Bi*
La, *U*X in *HCl*-saurer Lösung von H_2S befreit, Zugabe von 9 mg *Zr* als Nitrat, Fällung in kongoneutraler Lösung durch Thiosulfat	„ „	*La*, *Ac*, *U* (tlw.)
(*A*)		
Zr, *U*X als basische Sulfate aufgelöst in konz. H_2SO_4, erneute Zugabe von 9 mg *La*, Fällung in 1% *HF*	„ „	*Zr*, *Pa*, *U*
La, *U*X als Fluoride, aufgeschlossen mit $NaHSO_4$, aufgenommen mit $H_2O + HCl$, durch Ammoniak gefällt	„ „	*HF*, dann $NaSO_4$
La, *U*X als Hydroxyde in *HCl* gelöst, wiederum 9 mg *Zr* zugegeben, aus kongoneutraler Lösung durch Thiosulfat gefällt	„ „	*La*, *Ac*

Zr, *UX* als basische Sulfate. Die Operationen von der durch (*A*) gekennzeichneten Stelle wurden wiederholt.

Das Ergebnis war schliesslich ein Uran X, dass nur an etwa 10 bis 15 mg Substanz gebunden war und ausser dem isotopen Ionium keine radioaktiven Verunreinigungen enthalten konnte. Im ganzen wurden drei solcher Präparate hergestellt. Da die letzten Reste Uranmischelement und das während der Verarbeitung aus dem Uran X nachgebildete Uran II bei den Flusssäuretrennungen, wie im Schema angegeben, entfernt wurden, ist jeweils die letzte dieser Trennungen als Nullpunkt für die Nachbildung des Uran II anzunehmen.

Nach etwa zehn Halbwertszeiten ist eine gegebene Menge Uran X zu mehr als 99·9% in das langlebige (konstant strahlende) Uran II zerfallen. Die Zahl der gebildeten Uran II-Atome ist dann praktisch gleich der Zahl Uran X-Atome zur Nullzeit des Uran X. Aus dem Zerfallsgesetz folgt aber, dass bei gleicher Anzahl von Atomen zweier Radioelemente, die pro Zeiteinheit zerfallenden Atome den Halbwertszeiten umgekehrt proportional sind. Würden wir also die Zahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Atome des Uran X zur Zeit seiner Herstellung (N_{UX}) und des daraus gebildeten Uran II (N_{UII}) bestimmen, so liesse sich die Halbwertszeit des Uran II (T_{UII}) nach der einfachen Gleichung $T_{UII} = \frac{T_{UX} \cdot N_{UX}}{N_{UII}}$ unter Verwendung der bekannten Halbwertszeit von Uran X (T_{UX}) berechnen. Nach den in der Radioaktivität üblichen Methoden misst man in solchen Fällen jedoch nicht die Zahlen der in der Zeiteinheit zerfallenden Atome (N), sondern die von der Strahlung unterhaltenen Ionisierungsströme (J) (Aktivitäten).

Diese sind bei α-Strahlern, nach einer Korrektur auf die verschiedenen Reichweiten, direkt proportional den Zahlen der in der Zeiteinheit zerfallenden Atome. Bei β-Strahlern ist ein direkter Vergleich nicht möglich. Aber ein α-Strahler, der mit der gegebenen Menge eines β-Strahlers im Gleichgewicht steht (oder stehen würde), emittiert in der Zeiteinheit ebenso viele α-Strahlen, wie der β-Strahler β-Strahlen, und die α-Aktivität dieser Gleichgewichtsmenge ist dann proportional der Zahl seiner eigenen zerfallenden Atome, wie auch der des β-Strahlers.

Im vorliegenden Falle konnte die α-Aktivität des Uran II (J_{UII}), die gemessen wurde, nachdem das Uran X zerfallen und das Ionium vom Uran II chemisch abgetrennt worden waren, statt des N_{UII} in

die oben gegebene Formel eingesetzt werden. Das Uran X aber musste in Gleichgewichtsäquivalenten des α-Strahlers Uran I (in Grammen Uran I) geeicht werden und an Stelle des N_{UX} trat dann die Aktivität dieser Gleichgewichtsmenge (J_{UI}).

Die zu ihrer Berechnung erforderliche Aktivität der Gewichtseinheit Uran I wurde aus Messungen zahlreicher Uranoxydpräparate gefolgert. Bei der Berechnung der Halbwertszeit wurde sowohl der Schichtdicke der Uranoxyd- als auch der Uran II-Präparate Rechnung getragen. Die Eichung der Uran X-Präparate erfolgte einige Zeit nach der beendeten Reinigung (dem Nullpunkt für die Uran II-Nachbildung). Die Extrapolation auf die Nullzeit wurde mit einer Halbwertszeit von 24·5 Tagen für das Uran X_1 vorgenommen[1]).

Von den letzten Flusssäuretrennungen (Nullpunkte) bis zu den Trennungen des nachgebildeten Uran II (Ionium) und den letzten Resten Uran X verstrichen in dem ungünstigsten Falle 178 Tage. In dieser Zeit war das Uran X zu 99·3% in Uran II umgewandelt worden. (Bei den zwei anderen Präparaten wurde das Uran X sogar 229 und 200 Tage lang zerfallen gelassen). Der fehlende Teil Uran II war also gegenüber den sonstigen Fehlern der Methode zu vernachlässigen.

Die chemische Trennung des Uran II von Ionium und den letzten Spuren Uran X gelingt ohne besondere Schwierigkeiten. Nachdem der Lösung des Uran II und Uran X noch geeignete Träger (Lanthan und Eisen) zugefügt waren, wurde das Uran X + Ionium mit Flusssäure vom Uran II abgetrennt, und zwar in zum Teil recht stark schwefel- und salpetersaurer Lösung (bis zu 5% H_2SO_4 + 5% HNO_3). Um dem Einwand zu begegnen, dass bei der äusserst geringen Anzahl von Uran II-Atomen eine wirksame Trennung des U II von dem Lanthan-Ioniumfluorid nicht erfolgt, wurde, nachdem die Stärke der Uran II-Präparate aus dem ersten Versuch annähernd feststand, in den zwei letzten Versuchen je 0·1 mg des isotopen Uran I + II als Träger für das Uran II zugegeben; die verhältnismässig geringe Aktivität musste natürlich von der gemessenen Aktivität des Uran II-Präparats abgezogen werden.

In den zwei letzten Versuchen wurde überdies noch die oben beschriebene Trennung des Uran II vom Uran X wiederholt, und

[1]) E. Stahel, loc. cit. A. Piccard und E. Stahel, Physikal. Z. **23**, 1. 1922. O. Hahn, Physikal. Z. **23**, 146. 1922. Auch die eigenen Messungen stimmen mit diesem Wert gut überein.

zwar in einem Fall mit, in dem anderen ohne Zusatz von 0·1 mg Uran I+II. Die Ergebnisse dieser Kontrolltrennungen sprechen für eine quantitative Trennung des Uran II schon im ersten Gange. Denn ohne Zusatz von Uran wurde überhaupt keine Aktivität mehr, mit dem Zusatz nur eine der zugesetzten Menge Uran I+II entsprechende gefunden.

Zu erwähnen wäre vielleicht noch, dass im dritten Versuch das Zirkon-Eisen-Urangemisch nach der Trennung vom Ionium-Uran X nicht direkt mit Ammoniak gefällt wurde. Es erfolgte hier erst noch eine Phosphatfällung des Zirkons (und des eventuell vorhandenen Protactiniums) aus Königswasser. Eine Aktivität ausser dem des zu erwartenden Protactiniumisotops Uran Z wurde bei dem Zirkonphosphat nicht gefunden.

Die Trennung des Ioniums (+Uran X) vom Uran II gelang in den ersten zwei Versuchen nicht restlos. Die geringe β-Aktivität des Uran X hätte weiter nichts geschadet, da sie kurze Zeit nach der Trennung gegenüber der Aktivität des Uran II im α-Elektroskop praktisch verschwindet. Nicht so die Aktivität des langlebigen α-strahlenden Ioniums. In einem β-Elektroskop misst man jedoch von einem Ionium-Uran X- oder Ionium-Uran X-Uran II-Gemisch nur das Uran X.

Die β-Messungen der Hauptmengen Uran X (+Ionium) und der mit Uran X verunreinigten Uran II-Präparate liessen also den beim Uran II gebliebenen Bruchteil des Uran X (+Ionium) genau feststellen. Aus der zeitlichen Beobachtung der Hauptmenge Ionium (+Uran X) im α-Elektroskop liess sich dann die konstante, vom Ionium herrührende Aktivität, die neben der mit einer Halbwertszeit von 24·5 Tagen abnehmenden Aktivität des Uran X wirksam war, berechnen. Die nach den β-Messungen gefundenen Bruchteile der Ioniumaktivität mussten dann von den gefundenen Aktivitäten der Uran II-Präparate abgezogen werden, um die vom Uran II allein erzeugten zu erhalten.

Ergebnisse.

Im folgenden werden nun die wichtigsten Daten der drei Bestimmungen wiedergegeben und die mit ihrer Hilfe nach der Formel $T_{U\,\mathrm{II}} = \frac{T_{U\,\mathrm{X}} \cdot J_{U\,\mathrm{I}} \cdot 2{\cdot}96}{J_{U\,\mathrm{II}} \cdot 2{\cdot}78}$ berechneten Halbwertszeiten. Hier sind $T_{U\,\mathrm{II}}$ und $T_{U\,\mathrm{X}}$ die Halbwertszeiten von U II und UX, $J_{U\,\mathrm{II}}$ die gefundene Aktivität des U II und $J_{U\,\mathrm{I}}$ die Aktivität der dem Uran X äquivalenten

Menge Uran I, der Faktor 2·96/2·78 bedeutet die Korrektur auf die verschiedenen Reichweiten vom Uran II und der mittleren des Uran I + II[1]).

Tabelle 1.

	Vers. I	Vers. II	Vers. III
U X-Menge in *U* I-Äquivalenten (Grammen)	7340	8380	16200
α-Aktivität der äquivalenten *U* I-Menge in α-Einheiten (bei der Schichtdicke 0·30 mg/cm²)	$2{\cdot}34 \cdot 10^7$	$2{\cdot}77 \cdot 10^7$	$5{\cdot}36 \cdot 10^7$
Bruttoaktivität des *U* II nach dem Zerfall des *U* X in α-Einheiten (auf die Schichtdicke 0·30 mg/cm² extrapoliert)	15·34	6·59	10·40
Aktivität des bei dem *U* II gebliebenen Ioniums (wie vorstehend)	9·37	0·17	—
Aktivität des zugefügten *U* I + II (wie vorstehend)	—	0·66	0·66
Reine *U* II-Aktivität (wie vorstehend)	5·97	5·76	9·74
Halbwertszeit des *U* II in Jahren	290000	345000	390000

Hieraus ergibt sich für die Halbwertszeit ein Mittel von 340000 Jahren mit den maximalen Abweichungen von rund ±15%.

Im folgenden sind unter Zugrundelegung dieses Wertes die Konstanten für Uran II berechnet:

	T	τ	λ
In Jahren	340000	rund 490000	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ Jahre^{-1}
In Sekunden . .	$1{\cdot}1 \cdot 10^{13}$	$1{\cdot}5 \cdot 10^{13}$	$6{\cdot}5 \cdot 10^{-14}$ sec^{-1}

Als wichtigste Folgerung lässt sich mit Hilfe der neuen Halbwertszeit auf etwa 15% genau das Gewichtsverhältnis der beiden Isotope Uran I und II im gewöhnlichen Uran berechnen. In diesem sind neben eventuell anderen (Actinouran, inaktives Uran?) die beiden Isotope Uran I und Uran II vorhanden, und zwar im radioaktiven Gleichgewicht. Das besagt, dass in diesem Gemisch das Zahlenverhältnis der Atome vom Uran I und Uran II proportional den Halbwertszeiten ist. Die Halbwertszeit von Uran I ist gleich $4{\cdot}5 \cdot 10^9$, die des Uran II $3{\cdot}4 \cdot 10^5$ Jahren, folglich entfallen im Gleichgewicht

[1]) Die Reichweiten von Uran I wurden mit 2·60, die von Uran II mit 2·96 cm eingesetzt. Die Werte wurden aus den Ionisierungszahlen von Uran I und Uran II nach ZIEGERT (Z. Physik **46**, 668. 1928) ausgerechnet.

auf jedes Uran II-Atom 13200 Atome Uran I. Nimmt man für das Uran I das Einzelatomgewicht 238·0 an, so würde ein nur aus Uran I + II bestehendes Mischelement ein um 0·0003 Einheiten niedrigeres praktisches Atomgewicht haben. Praktisch ist also der Einfluss des Uran II auf das Atomgewicht des Mischelements Uran zu vernachlässigen. Wieweit andere Isotope dieses beeinflussen könnten, steht hier nicht zur Diskussion[1]).

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. O. Hahn für die Anregung und die wertvolle Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit bestens zu danken.

---

[1]) Siehe hierüber O. Hahn, Z. anorg. Ch. **147**, 16. 1925.

Autorenregister von Band 10.